



**João Duarte Navalho Santos**

Licenciado em Química Tecnológica

**Efeito de Pré-tratamentos Térmicos, à  
Pressão Atmosférica, na Digestão  
Anaeróbia Mesófila e Termófila de  
Resíduos de Casca de Batata**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Energia e  
Bioenergia

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa, Professor  
Auxiliar da UNL/FCT

Co-orientadora: Mestre Susana Santos, Aluna de  
Doutoramento da UNL/FCT

Júri

Presidente: Doutora Benilde Mendes

Arguente: Doutor Paulo Lemos

Vogais: Doutor Nuno Lapa

Mestre Susana Santos



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2013**



**EFEITO DE PRÉ-TRATAMENTOS TÉRMICOS, À PRESSÃO ATMOSFÉRICA, NA  
DIGESTÃO ANAERÓBIA MESÓFILA E TERMÓFILA DE RESÍDUOS DE CASCA DE  
BATATA**

© João Duarte Navalho Santos

Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



# AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da UNL/FCT, por ter criado esta oportunidade e pelo apoio, disponibilidade, ânimo e conhecimentos transmitidos ao longo de toda a dissertação.

À Mestre Susana Santos, aluna de Doutoramento da UNL/FCT, pelos conhecimentos transmitidos e pela ajuda incondicional quer a nível laboratorial como de escrita.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Professora Associada da UNL/FCT e Presidente do DCTB da UNL/FCT, por ter permitido a realização deste trabalho e pela disponibilidade, apoio e simpatia demonstrada ao longo destes dois anos de Mestrado.

Ao Professor Doutor João Morais, pela sua boa disposição e ajuda durante a realização do trabalho laboratorial, e a todos os outros Professores do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa do UNL/FCT, que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À Sr<sup>a</sup>. Rita Braga e à Sr<sup>a</sup>. Rosa Pinto, funcionárias da UNL/FCT/DCTB, pelo auxílio que deram ao longo de todo o trabalho de laboratório.

Aos meus colegas de Mestrado, pelo companheirismo e apoio demonstrado nestes últimos dois anos.

À minha família, e em especial à minha Mãe, Pai e Irmão, por todo o amor, amizade e força, sem os quais não era possível a concretização deste momento.

À Inês e a todos os meus amigos, pela amizade e pelos bons momentos partilhados nestes últimos anos.



# RESUMO

Os resíduos de batata que são produzidos em indústrias alimentares são constituídos por matéria orgânica, mas esta não está totalmente disponível para sofrer biodegradação por via anaeróbia, devido à complexidade das substâncias que a constituem. Os pré-tratamentos térmicos podem permitir o aumento da biodegradabilidade desses resíduos.

A presente dissertação teve como principal objetivo o estudo do efeito de pré-tratamentos térmicos na eficiência do processo de digestão anaeróbia (DA) mesófila e termófila de um resíduo de casca de batata, em particular, nos rendimentos de produção de biogás e metano.

O resíduo de casca de batata foi previamente triturado em todos os ensaios, até uma dimensão inferior a 2 mm. Num dos ensaios não foi aplicado qualquer pré-tratamento térmico (controlo). Nos restantes três ensaios, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico de cozedura num banho de água termostaticado, a 70°C, com diferentes tempos de aquecimento: 1,5 h, 3,0 h e 6,0 h. Os ensaios nos quais os resíduos pré-tratados foram introduzidos no digestor mesófilo (37±2°C), do tipo UASB, foram designados por EM37/70-1.5, EM37/70-3 e EM37/70-6. Os ensaios nos quais os resíduos pré-tratados foram introduzidos no digestor termófilo (50±3°C), do tipo CSTR, designaram-se por ET50/70-1.5, ET50/70-3 e ET50/70-6.

Para o regime mesófilo, os ensaios EM37/70-3 e EM37/70-1.5 foram os que apresentaram os resultados mais elevados dos rendimentos de produção de metano, com 396 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos e com 313 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida, respetivamente. Na gama termófila, o ensaio ET50/70-3 foi o que apresentou os rendimentos de produção de CH<sub>4</sub> mais elevados, com 368 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos e com 337 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida. De uma forma geral e tendo apenas em consideração os dados experimentais obtidos na presente dissertação, o pré-aquecimento a 70°C, durante 3 h, revelou-se como o mais eficaz, quer no digestor mesófilo, quer no digestor termófilo.

**Palavras-chave:** Digestão anaeróbia; Pré-tratamentos térmicos; Biogás; Metano; Casca de batata.





# ABSTRACT

Potato peel waste produced in food industries is composed by organic matter. However, this organic matter is not totally available to suffer anaerobic biodegradation, due to the complexity of the substances that constitute it. Thermal pre-treatments may increase the biodegradability of this waste.

This work aimed to study the effect of thermal pre-treatments on the efficiency of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion (AD) of potato peel waste, mainly in what concerns the biogas and methane yields.

The potato peel waste was previously milled to a size below 2 mm for all assays. There was an assay in which the waste was not submitted to a thermal pre-treatment (blank test). The thermal pre-treatments were performed in a thermostatic water bath at 70 ° C with different heating times: 1.5 h, 3.0 h and 6.0 h. The assays in which the pretreated waste was added to the mesophilic UASB digester ( $37 \pm 2$  ° C), were designated as EM37/70-1.5, EM37/70-3, and EM37/70-6. The assays in which the pretreated waste was added to the thermophilic CSTR digester ( $50 \pm 3$  ° C), were designated by ET50/70-1.5, ET50/70-3, and ET50/70-6.

For the mesophilic regime, the tests EM37/70-3 and EM37/70-1.5 presented the best results of the CH<sub>4</sub> yields, with 396 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> VS removed and 313 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> total COD removed, respectively. In the thermophilic regime, the test ET50/70-3 presented the best results for CH<sub>4</sub> yields, with 368 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> VS removed and 337 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> total COD removed. The thermal pre-treatment at 70°C for 3h proved to be the most effective for the mesophilic and thermophilic anaerobic digestion.

**Keywords:** Anaerobic digestion, Thermal pre-treatments; Biogas, Methane, Potato peel waste.



# ÍNDICE DE MATÉRIAS

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Digestão Anaeróbia (DA) .....	1
1.1.1 Etapas do Processo da DA .....	2
1.1.1.1 Hidrólise .....	2
1.1.1.2 Acidogénese .....	3
1.1.1.3 Acetogénese .....	3
1.1.1.4 Metanogénese .....	3
1.1.2 Alguns Fatores que condicionam a DA .....	3
1.1.2.1 Temperatura .....	4
1.1.2.2 pH .....	4
1.1.2.3 Alcalinidade .....	5
1.1.2.4 Potencial Redox .....	5
1.1.2.5 Macro e Micro-nutrientes .....	5
1.1.2.6 Presença de inibidores ou compostos tóxicos .....	6
1.1.2.7 Teor de Sólidos Voláteis .....	6
1.1.2.8 Tempos de Retenção Hidráulico e de Sólidos .....	6
1.1.2.9 Carga volumétrica .....	7
1.1.2.10 Mistura/Agitação .....	8
1.2 Pré-Tratamentos dos Substratos Orgânicos .....	9
1.2.1 Pré-Tratamentos Mecânicos .....	9
1.2.2 Pré-Tratamentos Térmicos .....	10
1.2.3 Pré-Tratamentos Químicos .....	11
1.2.4 Pré-Tratamentos Biológicos e Enzimáticos .....	11
1.3 Biogás e sua Valorização Energética .....	12
1.4 Resíduos de Batata .....	14
1.4.1 Características .....	14
1.4.2 Revisão bibliográfica sobre DA de resíduos de batata e similares .....	15
1.5 Objetivos da Presente Dissertação .....	17
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	19
2.1 Resíduos de Casca de Batata .....	19
2.1.1 Tipo e Proveniência .....	19
2.1.2. Caracterização química .....	19
2.1.2.1 Determinação da humidade .....	19
2.1.2.2 Determinação do Teor em Sólidos .....	20

2.1.2.3 Determinação da CQO .....	21
2.1.2.4 Determinação da CBO <sub>5</sub> .....	23
2.1.2.5 Determinação do Azoto <i>Kjeldahl</i> .....	24
2.1.2.6 Determinação do Fósforo total .....	25
2.1.2.7 Caracterização elementar (C, N, S, O, H) .....	27
2.2 Unidades Laboratoriais de DA.....	27
2.2.1 Digestor Anaeróbio Mesofílico .....	28
2.2.2 Digestor Anaeróbio Termofílico .....	29
2.3 Ensaio de Digestão Anaeróbia .....	32
2.3.1 Pré-tratamentos dos resíduos de casca de batata .....	32
2.3.2 Alimentação dos Digestores Anaeróbios .....	33
2.3.3 Decurso dos Ensaio de DA.....	34
2.3.4 Caracterização Físico-química dos Afluentes e Efluentes dos Digestores Anaeróbios .....	34
2.3.4.1. Teor em Sólidos .....	35
2.3.4.2. CQO .....	35
2.3.4.3. CBO <sub>5</sub> .....	36
2.3.4.4. Azoto Kjeldahl.....	37
2.3.4.5. Fósforo total.....	37
2.3.5 Análise quantitativa e qualitativa do biogás .....	37
2.3.6 Cargas aplicadas, eficiências de remoção e rendimentos de produção.....	38
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
3.1 Caracterização química do resíduo de casca de batata.....	43
3.2 Cargas aplicadas aos digestores anaeróbios.....	45
3.3 Análise do Funcionamento dos Digestores Anaeróbios Mesofílico e Termofílico.....	46
3.3.1 Teores em Sólidos Totais e Voláteis .....	46
3.3.2 CQO total.....	48
3.3.3 CBO <sub>5</sub> .....	50
3.3.4 Azoto Kjeldahl .....	52
3.3.5 Fósforo total.....	54
3.3.6 Análise quantitativa e qualitativa do biogás .....	55
3.3.7 Rendimentos de Produção de Biogás e CH <sub>4</sub> relativamente à CQO total removida.....	58
3.3.8 Rendimentos de Produção de Biogás e CH <sub>4</sub> relativamente aos SV removidos .....	61
4. CONCLUSÕES .....	67
5. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO.....	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Digestor mesofílico UASB .....	28
Figura 2.2 - Coluna de armazenamento e de medição de biogás do Digestor mesofílico .....	29
Figura 2.3 - Digestor termofílico STR .....	30
Figura 2.4 - Bomba peristáltica com dupla-cabeça de alimentação, Módulo de medição do potencial redox, Módulo de controlo da temperatura, Módulo de controlo do pH, Linha de injeção do NaOH, Linha de injeção do HCl, Reservatório de NaOH e Reservatório de HCl .....	31
Figura 2.5 - Coluna de armazenamento e de medição de biogás do Digestor termofílico .....	31
Figura 2.6 - Resíduo de casca de batata triturado .....	32
Figura 3.1 - Cargas volúmicas médias e desvios-padrão da CQO total e SV aplicadas nos quatro ensaios da gama mesófila e termófila .....	45
Figura 3.2 - Teores médios e desvios-padrão dos ST, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico para todos os ensaios.....	46
Figura 3.3 - Teores médios e desvios-padrão dos SV, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico para todos os ensaios.....	47
Figura 3.4 - Eficiências médias de remoção e desvios-padrão dos ST e SV para todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.....	47
Figura 3.5 - Teores médios e desvios-padrão da CQO total, nos afluentes e efluentes, dos digestores anaeróbios mesófilo e termófilo para todos os ensaios.....	49
Figura 3.6 - Eficiências médias de remoção e desvios-padrão da CQO total, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.....	49
Figura 3.7 - Teores médios e desvios-padrão da CBO <sub>5</sub> nos afluentes de controlo e pré-tratados que foram utilizados para alimentar os digestores anaeróbios mesofílico e termofílico, em todos os ensaios .....	50
Figura 3.8 - Valores da razão CBO <sub>5</sub> /CQO total, na base seca, para os afluentes utilizados na alimentação dos digestores mesofílico e termofílico .....	51

Figura 3.9 - Teores médios e desvios-padrão do Azoto Kjeldahl, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico, em todos os ensaios .....	52
Figura 3.10 - Eficiências médias de remoção e desvios-padrão do Azoto Kjeldahl, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo .....	53
Figura 3.11 - Teores médios e desvios-padrão do Fósforo total, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico, em todos os ensaios .....	54
Figura 3.12 - Eficiências médias de remoção e desvios-padrão do Fósforo total, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo .....	55
Figura 3.13 - Percentagens médias de CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> no biogás e os respetivos desvios-padrão, obtidos ao sétimo dia de cada ensaio, nos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico .....	56
Figura 3.14 - Volumes médios acumulados de biogás e CH <sub>4</sub> e os respetivos desvios-padrão, obtidos ao fim de sete dias de cada ensaio, nos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico.	57
Figura 3.15 - Rendimentos de produção médios de biogás e CH <sub>4</sub> e os respetivos desvios-padrão, relativamente à CQO total removida, para todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo..	58
Figura 3.16 - Rendimentos de produção médios de biogás e CH <sub>4</sub> e os respetivos desvios-padrão, relativamente aos SV removidos, para todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.....	61

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Características da batata e da casca de batata.....	15
Tabela 3.1 - Caracterização química do resíduo de casca de batata .....	43
Tabela 3.2 - Caracterização elementar dos resíduos de casca de batata.....	43
Tabela 3.3 - Comparação dos resultados para os rendimentos máximos de CH <sub>4</sub> , relativamente à CQO total removida, em regime mesófilo e termófilo, com dissertações anteriores. ....	60
Tabela 3.4 - Comparação dos resultados para os rendimentos máximos de CH <sub>4</sub> , relativamente aos SV removidos, em regime mesófilo e termófilo, com dissertações anteriores sobre o mesmo tipo de resíduo .....	64





# LISTA DE ABREVIATURAS

bh - Base húmida

bs - Base seca

CBO<sub>5</sub> - Carência Bioquímica de Oxigénio

CQO - Carência Química de Oxigénio

CSTR - *Continuous stirred tank reactor*

DA - Digestão anaeróbia

DCTB - Departamento de Ciência e Tecnologia da Biomassa

ETAR - Estações de Tratamento de Águas Residuais

FCT - Faculdade de Ciência e Tecnologia

GEE – Gases de Efeito de Estufa

LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia

RSU - Resíduos sólidos urbanos

SF - Sólidos Fixos

ST - Sólidos Totais

SV - Sólidos Voláteis

TRH - Tempo de retenção hidráulico

TRS - Tempo de retenção de sólidos

UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

UNL - Universidade Nova de Lisboa



# 1. INTRODUÇÃO

O elevado consumo mundial de energia primária não renovável (carvão, petróleo e gás natural) não contribui apenas para as alterações climáticas, mas também limita a quantidade de energia primária disponível. Sendo assim, as fontes de energia primárias precisam de ser progressivamente substituídas por fontes de energia renovável.

Esta substituição de energia pode ser conseguida de várias formas, entre as quais se encontra a valorização de diversos resíduos, como estrumes de animais, resíduos orgânicos agroindustriais e urbanos, resíduos de culturas agrícolas e energéticas, entre outros. Estes recursos podem constituir uma alternativa ao gás natural através da produção de biometano, através da digestão anaeróbia (DA) (Kryvoruchko *et al.*, 2009).

A Política Energética Europeia tem como principais objetivos a minimização da volatilidade dos preços dos combustíveis fósseis, a necessidade de redução de gases de efeito estufa (GEE), a produção de energia mais limpa e local, a recuperação de energia a partir de resíduos, e a necessidade de mercados de energia mais competitivos para estimular a inovação tecnológica e o emprego. A produção de biogás por DA de resíduos orgânicos pode ser um importante contributo para o cumprimento destes objetivos. Para potenciar este tipo de energia é necessário: (i) a criação de incentivos para maximizar a expansão da produção de biogás; (ii) simplificar os processos burocráticos relacionados com a implementação de instalações de biogás; (iii) intensificar a pesquisa e o desenvolvimento na área da DA, especialmente em resíduos da indústria agroalimentar e resíduos sólidos urbanos; (iv) reforçar a utilização de biogás através do melhoramento e construção de infraestruturas na rede de gás (Poschl *et al.*, 2010).

## 1.1 Digestão Anaeróbia (DA)

A DA consiste na degradação biológica da matéria orgânica por microrganismos, na ausência de oxigénio. É um processo natural, realizado por bactérias anaeróbias facultativas e estritas. A DA é realizada, na maior parte das vezes, em dois regimes de temperatura: termófilo (45-65 °C) e mesófilo (25-45 °C). Em condições ideais, os produtos finais deste processo são o biogás, composto essencialmente por metano e dióxido de carbono, com pequenos níveis de sulfeto de hidrogénio e amónia. Fatores como o pH, a alcalinidade, a composição orgânica e mineral do substrato a ser degradado, a temperatura, a carga volumétrica, o tempo de retenção hidráulico, o tempo de retenção de sólidos, entre outros, condicionam a digestibilidade do substrato e a produção de biogás (Mirzoyan *et al.*, 2010).

### 1.1.1 Etapas do Processo da DA

A DA envolve quatro fases: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese. Na DA ocorre a decomposição de compostos orgânicos biodegradáveis mais complexos (glúcidos, proteínas e lípidos) em elementos mais simples (açúcares, aminoácidos e ácidos gordos).

#### 1.1.1.1 Hidrólise

A Hidrólise corresponde à etapa onde os substratos orgânicos complexos, como as proteínas, lípidos, glúcidos e substratos de reduzida biodegradabilidade, como a celulose insolúvel e hemicelulose, são hidrolisados e convertidos em monómeros, tais como aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa.

Segundo alguns autores a fase hidrolítica é o passo limitante da velocidade da DA (Molino *et al.*, 2013), mas quando são utilizados substratos de composição simples e facilmente biodegradáveis, a metanogénese apresenta-se, normalmente, como o passo limitante do processo anaeróbio (Vavilin *et al.*, 1997). A taxa de hidrólise é reduzida, quando a concentração da biomassa é elevada, provavelmente devido à área de superfície limitada que causa perturbações na transferência de massa (Myint *et al.*, 2007). Segundo estes mesmos autores, a quantidade de enzimas hidrolíticas deve ser proporcional à concentração de substrato orgânico, de modo a que estas bactérias tenham um comportamento eficaz, não condicionando a etapa seguinte da DA: a acidogénese. O não cumprimento desta proporção conduz a uma degradação insuficiente do substrato, o que vai inibir as bactérias acidogénicas.

Algumas indústrias alimentares e de pasta de papel superam esta limitação usando reagentes químicos para melhorar o desempenho do processo de hidrólise. A aplicação dos produtos químicos para reforçar o primeiro passo da DA, resulta numa digestão com um menor tempo e proporciona um rendimento mais elevado de metano, devido a uma maior degradação do substrato causada por estes reagentes (Molino *et al.*, 2013).

Para além dos reagentes químicos, os métodos térmicos e biológicos também são utilizados para melhorar o desempenho das bactérias hidrolíticas. É necessário recordar que a adição de reagentes químicos pode introduzir compostos, por exemplo cloretos provenientes de ácido clorídrico (HCl) ou sulfatos provenientes do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que podem ser considerados contaminantes quando presentes no biogás. O recurso a estes tratamentos aumenta

a produção de biogás, no entanto se o aumento do rendimento em biogás não for suficiente pode não se justificar o custo económico suplementar associado aos pré-tratamentos.

#### 1.1.1.2 Acidogénese

Os produtos provenientes da hidrólise são fermentados durante a acidogénese para formar ácidos gordos voláteis de cadeia curta (C1-C5), principalmente o ácido acético (um dos mais importantes precursores de metano), láctico, propanóico, butanóico, e valérico (Abbasi *et al.*, 2012). Um pH ligeiramente ácido, com um valor de cerca de 6, maximiza a atividade das bactérias acidogénicas (Myint *et al.*, 2007), no entanto valores de pH baixos não devem ser utilizados em processos onde todas as fases da digestão anaeróbia são desenvolvidas num mesmo reator, pois diminuem a atividade das bactérias metanogénicas.

#### 1.1.1.3 Acetogénese

A terceira fase da DA é a acetogénese, onde a maior parte dos ácidos orgânicos e álcoois produzidos na acidogénese, são digeridos por bactérias acetogénicas para produzir principalmente o ácido acético, bem como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o hidrogénio (H<sub>2</sub>). Esta conversão é controlada em grande medida pela pressão parcial de H<sub>2</sub> na mistura (Appels *et al.*, 2008).

#### 1.1.1.4 Metanogénese

Organismos metanogénicos, que são estritamente anaeróbios, consomem o acetato, o hidrogénio, e algum do dióxido de carbono para a produção de metano. Três caminhos bioquímicos são usados pelas bactérias metanogénicas para atingir este objetivo: (a) a via do acetato ( $4\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{CH}_4$ ); (b) a via do hidrogénio ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ); (c) a via do metanol ( $4\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{H}_2 \rightarrow 3\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Abbasi *et al.*, 2012).

### **1.1.2 Alguns Fatores que condicionam a DA**

Durante a DA, os microrganismos que asseguram o desenvolvimento ótimo deste processo deverão ter asseguradas as condições ideais para que o rendimento de conversão do substrato orgânico em metano seja maximizado. De seguida são descritos alguns dos aspetos que requerem especial atenção, durante a digestão de qualquer substrato orgânico, para a maximização de biogás.

#### 1.1.2.1 Temperatura

A DA em grande escala é geralmente realizada no modo mesófilo. O número de digestores industriais que operam no intervalo termófilo é inferior.

A temperatura mesofílica considerada mais adequada para a DA situa-se entre 35-38 °C. Na digestão termofílica, o intervalo entre os 50-55 °C é considerado o ideal. Embora a digestão termofílica seja geralmente mais eficiente do que o processo mesofílico, é mais difícil de controlar pois as bactérias termofílicas são mais sensíveis a variações de temperatura, carga orgânica e à presença de tóxicos, e também porque necessita de uma maior quantidade de energia, o que conduz a um balanço energético menos favorável do que a digestão mesofílica (Abbasi *et al.*, 2012).

As temperaturas da gama mesófila são conhecidas por diminuir o crescimento microbiano, a taxa de utilização do substrato orgânico e a produção de biogás. Em contraste, as temperaturas demasiado altas (superiores às da gama termófila) podem apresentar uma redução do rendimento de biogás, devido à produção de gases voláteis como a amónia, que suprime a atividade metanogénica. A temperatura de biodegradação deve ser inferior a 65 °C, porque acima desta ocorre a desnaturação das enzimas. No entanto, as condições termófilas têm certas vantagens, como uma degradação mais rápida dos resíduos orgânicos, maior rendimento em biogás, menor viscosidade no efluente e maior destruição de agentes patogénicos (Khalid *et al.*, 2011). As falhas no processo termófilo podem ocorrer com alterações de temperatura superiores a 1°C por dia. Alterações de temperatura de mais de 0,6°C por dia devem ser evitadas (Appels *et al.*, 2008).

#### 1.1.2.2 pH

Cada grupo de microrganismos tem uma gama de pH considerada ótima. Bactérias metanogénicas são extremamente sensíveis ao pH, com um intervalo ótimo entre 6,5 e 7,2. Os microrganismos fermentativos são menos sensíveis e podem funcionar numa ampla gama de pH compreendida entre 4,0 e 8,5 (Appels *et al.*, 2008).

Para uma produção ótima de biogás, o valor do pH do afluente deve situar-se entre 6,7 e 7,5, em especial se as diferentes fases da DA ocorrem todas no mesmo digestor. Durante a fase inicial da digestão, grandes quantidades de ácidos orgânicos são produzidas e o pH da mistura diminui. Ao longo da digestão ocorre o aumento da concentração de amoníaco, devido à digestão de azoto, aumentando o valor do pH. Quando a produção de gás metano estabiliza, o pH mantém-

se entre 7,2 e 8,2. Na digestão de um substrato vegetal em sistema descontínuo, a acetogénese torna-se rápida, produzindo ácidos orgânicos que vão reduzir o pH. Caso o meio não esteja devidamente tamponizado, pode ocorrer a inibição da DA. Em geral, variações bruscas de pH e um aumento da quantidade de CO<sub>2</sub> no biogás, são indicadores de perturbações ocorridas no processo de digestão (Abbasi *et al.*, 2012). Em tais situações, o pH deve ser ajustado com uma solução diluída de hidróxido de sódio (NaOH) quando este desce, ou com uma solução de ácido clorídrico (HCl) quando este sobe (Raposo *et al.*, 2011).

#### 1.1.2.3 Alcalinidade

A alcalinidade corresponde à presença, no meio submetido a DA, de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos com capacidade de neutralizar os ácidos produzidos durante a fase de acidogénese. Em muitos ensaios, os fosfatos são também utilizados como fonte de alcalinidade (Raposo *et al.*, 2011). A alcalinidade do meio ganha relevo significativo nas rápidas mudanças de pH, uma vez que representa a sua capacidade tampão, isto é, a resistência que esse meio apresenta relativamente à alteração do pH.

#### 1.1.2.4 Potencial Redox

O potencial redox deve ser igual ou inferior a -250 mV, não sendo aconselhável a presença ou a adição de agentes oxidantes ao afluente, pois originaria uma aproximação deste parâmetro a valores positivos. Valores de potencial redox superiores a -250 mV podem conduzir à inibição das bactérias metanogénicas (Deublein and Steinhauser, 2008).

#### 1.1.2.5 Macro e Micro-nutrientes

Raposo *et al.* (2011) documentaram que todos os processos microbianos necessitam de macro (carbono, azoto, fósforo, entre outros) e micro-nutrientes (metais e vitaminas). Na verdade, oito nutrientes inorgânicos (azoto, fósforo, enxofre, potássio, magnésio, sódio, cálcio, e ferro) foram relatados como macro-nutrientes. Também alguns metais (crómio, cobalto, cobre, manganês, níquel, selénio, vanádio e zinco), conhecidos como metais vestigiais, são considerados como micro-nutrientes necessários para a síntese e para a atividade enzimática. Estes metais precisam de ser adicionados ao afluente do digestor, quando nele não se encontram presentes, de modo a manter o metabolismo e o crescimento microbiano. O doseamento deve ser realizado de acordo com os requisitos dos microrganismos, de modo a evitar concentrações que possam ser inibitórias.

#### 1.1.2.6 Presença de inibidores ou compostos tóxicos

Uma grande variedade de substâncias inibidoras são a principal causa de perturbação nas falhas dos digestores anaeróbios, uma vez que podem estar presentes em concentrações significativas nos resíduos. Os inibidores mais comumente relatados nos digestores anaeróbios incluem o amoníaco, o sulfureto, os íons de metais leves, os metais pesados e alguns compostos orgânicos. Devido à diferença de inóculos, à composição dos resíduos e aos métodos e condições experimentais, os agentes tóxicos específicos que causam inibição podem variar amplamente. A utilização de outros resíduos, a adaptação dos microrganismos às substâncias inibidoras, a incorporação de métodos para remover ou neutralizar os agentes tóxicos antes da digestão anaeróbia, são estratégias que podem melhorar significativamente a eficiência deste processo (Chen *et al.*, 2008). A recuperação dos digestores, após inibição por substâncias tóxicas, só pode ser alcançada pela paragem da alimentação, pela diluição do conteúdo para minimizar a concentração de substâncias inibidoras para um nível abaixo do tóxico, ou, nos casos de toxicidade mais acentuada, pela eliminação do conteúdo do digester e pelo seu novo arranque com novo substrato não contaminado e novo inóculo (Abbasi *et al.*, 2012).

#### 1.1.2.7 Teor de Sólidos Voláteis

Os Sólidos Voláteis (SV) devem ser sempre quantificados e controlados no afluente e no efluente de um digester. Embora a quantidade dos SV varie conforme a composição da matéria orgânica, é importante notar que estes constituem uma base específica no cálculo do rendimento do biogás, pois o seu conteúdo é um indicador primário do potencial de metano. Nos resíduos agrícolas, o conteúdo e a disponibilidade dos SV, são influenciados por fatores relacionados com a produção de biomassa, tais como a localização, o clima, a variedade, a gestão de cultivo e o estado de maturação da colheita. Nem todos os SV são iguais, pois estes apresentam taxas e extensões de biodegradação diferentes durante a DA (Raposo *et al.*, 2011).

No conjunto dos sólidos introduzidos num digester anaeróbio, os SV são considerados como a fração mais importante na produção de biogás e metano. Esta constitui a razão essencial pelo qual apenas se referem estes sólidos nos fatores que condicionam a DA.

#### 1.1.2.8 Tempos de Retenção Hidráulico e de Sólidos

O Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) é o termo utilizado para definir o tempo de retenção do substrato no digester. Por outras palavras, é o tempo que o substrato orgânico permanece no



interior do digestor, desde o instante em que entra, até o momento em que sai da mesmo (Abbasi *et al.*, 2012).

O Tempo de Retenção de Sólidos (TRS) é o termo utilizado para definir o tempo de permanência da biomassa microbiana no digestor (Abbasi *et al.*, 2012).

O TRH e o TRS estão diretamente relacionados com a relação entre o substrato orgânico disponível e a quantidade de microrganismos existente num reator. Para digerir uma dada quantidade de substrato, deve estar presente no digestor um número adequado de microrganismos, de modo a não ocorrer excesso de nutrientes, nem excesso de biomassa microbiana (Abbasi *et al.*, 2012). As bactérias devem ter tempo suficiente para se multiplicarem antes de serem retiradas do reator e o substrato deve permanecer tempo suficiente para ser completamente degradado pelas bactérias, pelo menos na perspectiva teórica porque, em termos práticos, o substrato orgânico nunca sofre uma degradação de 100%.

Todas as etapas do processo de digestão estão diretamente ligadas ao TRS. Uma diminuição no TRS diminui a extensão das reações e vice-versa. Cada vez que há a saída do efluente, uma fração da população bacteriana é removida, o que implica que o crescimento celular deve compensar, pelo menos, a remoção destas células para garantir o estado de equilíbrio do sistema e evitar uma falha no processo. Existe uma relação entre o TRH e o TRS com a produção de biogás, pois quando estes são curtos a digestão não vai ser completa nem estável (Appels *et al.*, 2008).

Nos digestores de tanques simples, sem recirculação e com tanque agitado (CSTR), ocorre retenção de microrganismos em função do TRH aplicado ao digestor. Assim, os microrganismos permanecem no digestor o mesmo tempo em que o substrato é submetido a degradação. Deste modo, podemos afirmar que estes sistemas têm um TRS igual ao TRH (Abbasi *et al.*, 2012).

#### 1.1.2.9 Carga volumétrica

A carga volumétrica corresponde à carga orgânica aplicada ao digestor, por unidade de volume, num determinado período de tempo.

A sobrecarga pode facilmente conduzir a uma falha no sistema. Esta pode acontecer se houver excesso de matéria a ser degradada, causando um aumento significativo na concentração de ácidos gordos voláteis e a consequente diminuição acentuada do pH. Quando isso acontece, a

taxa de alimentação do sistema tem que ser reduzida por algum tempo, até que o meio volte a estabilizar. Uma correção do pH pode ser necessária (Abbasi *et al.*, 2012).

Se a carga for muito baixa, embora possa limitar alguns efeitos inibitórios, o potencial redox não irá atingir valores inferiores a -250 mV, as bactérias metanogénicas irão apresentar uma baixa atividade metabólica e quantidades muito reduzidas de biogás serão produzidas (Raposo *et al.*, 2011).

#### 1.1.2.10 Mistura/Agitação

Através da mistura alcança-se um melhor desempenho dentro do digestor, mantendo o contacto entre o substrato orgânico e a população bacteriana. A mistura é fundamental para evitar a criação de zonas mortas e aumentar o volume ativo do digestor (Granidi *et al.*, 2009). Um grau de mistura adequado depende das características do conteúdo (composição em sólidos, teor de humidade, etc.) que está a ser misturado durante a digestão e evita diferentes gradientes de temperatura dentro do digestor (Abbasi *et al.*, 2012).

Uma fraca mistura num digestor anaeróbio resulta na separação das fases sólida e líquida, originando a deposição de lamas no fundo do reator e a acumulação substâncias ativas. A incapacidade de manter uma mistura suficiente durante a digestão também afeta a atividade microbiana, devido à indisponibilidade do substrato (Granidi *et al.*, 2009; Appels *et al.*, 2008).

Por outro lado uma mistura excessiva aumenta a quantidade de bolhas de gases na fase que contém a massa, aumentando a fixação de microrganismos ativos e hidrofóbicos na sua superfície, o que conduz à deslocação de uma parte importante da biomassa para a superfície do líquido, na forma de espumas (Granidi *et al.*, 2009).

A agitação nos digestores pode ser levada a cabo de várias maneiras: recirculação externa, mistura mecânica interna, injeção de parte do biogás, entre outras formas. Os principais fatores que afetam o método da mistura são a intensidade e duração (Raposo *et al.*, 2011). Devido ao aumento de bolhas de gás e às correntes térmicas de convecção criadas pela adição do substrato aquecido, existe sempre algum grau de mistura natural no interior do digestor. No entanto, apesar da ocorrência desta mistura natural, esta não é suficiente para um ótimo desempenho, sendo assim necessário um sistema de mistura auxiliar (Appels *et al.*, 2008).

## **1.2 Pré-Tratamentos dos Substratos Orgânicos**

O pré-tratamento dos substratos orgânicos que irão ser submetidos a DA pode ser de diferentes tipos: mecânico, térmico, químico, biológico, enzimático, ou uma combinação de alguns destes processos. Os pré-tratamentos têm como finalidade aumentar a biodegradabilidade anaeróbia e os rendimentos em biogás e metano. Os pré-tratamentos permitem melhorar a acessibilidade dos microrganismos aos substratos, através da rotura das paredes celulares e da solubilização da fração orgânica, originando partículas de tamanho reduzido que vão estar mais facilmente disponíveis para o processo posterior da hidrólise. No entanto, alguns pré-tratamentos, especialmente sob condições ácidas, podem causar inibição e efeito tóxico sobre os microrganismos anaeróbios. Portanto, a escolha do pré-tratamento e as suas condições operacionais devem ser definidas em função da estrutura física e composição química do substrato orgânico (Bayr *et al.*, 2013).

Apesar dos pré-tratamentos melhorarem a taxa de produção de biogás ou agilizarem a velocidade de arranque, o seu custo adicional deve ser sempre comparado com as melhorias energéticas obtidas no biogás, quer em termos de quantidade quer em termos de qualidade, analisando se é rentável ou não a aplicação do pré-tratamento (Alastair *et al.*, 2008).

Durante a pesquisa bibliográfica, constatou-se que e a maior parte dos trabalhos desenvolvidos na área dos pré-tratamentos de resíduos a serem submetidos a DA, foram focados nos resíduos lenho-celulósicos, dada a maior dificuldade destes substratos serem degradados neste processo biológico.

### **1.2.1 Pré-Tratamentos Mecânicos**

Os pré-tratamentos mecânicos consistem na moagem e corte da biomassa em pedaços menores. O objetivo de um pré-tratamento mecânico é aumentar a acessibilidade do resíduo e reduzir o tamanho de partícula. A redução no tamanho de partícula conduz a um aumento da área de superfície disponível e a uma diminuição do grau de polimerização. Estes fatores aumentam a produtividade total da hidrólise sobre material do tipo lenho-celulósico, na maioria dos casos entre 5-25% (depende do tipo de biomassa, tipo de moagem, e da duração da moagem), mas também reduz o tempo da digestão entre 23-59% (aumento da taxa da fase de hidrólise da DA) (Hendriks and Zeeman, 2009).

Nos pré-tratamentos mecânicos é exercida uma pressão externa sobre os resíduos, desintegrando fisicamente as células e solubilizando parcialmente o seu conteúdo. Resultados recentes (Gupta *et al.*, 2012) mostram uma boa digestibilidade do material intracelular solubilizado, antes de sofrer digestão anaeróbia, e um reforço na produção de biogás. Os pré-tratamentos mecânicos podem ser combinados juntamente com outros pré-tratamentos, como os químicos e os térmicos, podendo resultar na remoção entre 37%-46% de sulfureto de hidrogénio (H<sub>2</sub>S) no biogás, o que faz aumentar o teor energético do mesmo.

Os pré-tratamentos mecânicos podem incluir o tratamento de alta pressão, centrifugação, moagem e extrusão. Estes têm sido aplicados, na maior parte dos casos, no tratamento de matérias com grande tamanho de partícula, como as culturas energéticas, resíduos alimentares e agroindustriais (Carlsson *et al.*, 2012). Apesar da eficiência da DA melhorar com o pré-tratamento mecânico, esta é menos eficaz comparada com outros pré-tratamentos químicos ou térmicos (Appels *et al.*, 2008).

### **1.2.2 Pré-Tratamentos Térmicos**

Durante os tratamentos térmicos, o substrato pode ser submetido a baixas temperaturas (<100 °C) ou a altas temperaturas (>100 °C). Nas altas temperaturas, o aquecimento é realizado muitas vezes pela injeção de vapor e pela rápida libertação da pressão. Este processo é conhecido pela designação "explosão a vapor". Nas baixas temperaturas, o procedimento realizado é muitas vezes o banho termostático. O tratamento térmico é reconhecido como um método com elevado potencial para melhorar a DA (Carlsson *et al.*, 2012).

O calor aplicado durante o tratamento térmico destrói as ligações químicas da parede celular e da membrana, fazendo com que o conteúdo intracelular se torne acessível para a degradação biológica. O tratamento térmico é um método eficaz para desintegrar as células, aumentar a taxa de hidrólise e a extensão da DA, o que origina melhores resultados nos parâmetros de qualidade do efluente e no rendimento de metano (Gupta *et al.*, 2012).

Existe também a possibilidade destes métodos serem utilizados para melhorar a desidratação dos resíduos e inativar alguns microrganismos patogénicos (coliformes, protozoários e helmintas).

No entanto, resultados menos positivos também foram observados para temperaturas muito elevadas, isto é, acima dos 150 °C. Se a hidrólise térmica for realizada a altas temperaturas,

pode originar substâncias tóxicas de difícil degradação por via anaeróbia, e reduzir o rendimento dos digestores anaeróbios (Mehdizadeh *et al.*, 2012).

### **1.2.3 Pré-Tratamentos Químicos**

Vários produtos químicos, orgânicos e inorgânicos, podem ser adicionados aos substratos orgânicos para melhorar o rendimento de biogás (Gupta *et al.*, 2012). Os tratamentos químicos incluem, principalmente, tratamentos oxidativos e a adição de ácidos e bases, e podem ser combinados com o aumento de temperatura, o que é conhecido como métodos termoquímicos (Carlsson *et al.*, 2012).

Ácidos concentrados, tais como o HCl, também têm sido utilizados para tratar materiais lenho-celulósicos. A produção total de biogás em alguns resíduos biológicos pode aumentar 72% quando são pré-tratados com ácido acético (Gupta *et al.*, 2012).

Gupta *et al.* (2012) relataram que em experiências de digestão semi-contínua com resíduos vegetais (12 dias de tempo de retenção hidráulica, a 35 °C), o pré-tratamento ácido resultou num aumento de 14,3% na produção de metano em relação ao resíduo não tratado. Os mesmos autores indicaram também, no mesmo estudo, que a adição doseada de certas substâncias no pré-tratamento, como adsorventes gelatinosos, álcool polivinílico, carvão ativado, sílica gel, pó de alumínio e pó de talco, ajudam a degradar o substrato aumentando a área superficial deste, provocando uma maior produção de biogás com alto teor de metano, e uma menor Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO) e Carência Química de Oxigênio (CQO) no efluente.

O tratamento alcalino pode ser particularmente vantajoso no pré-tratamento de material vegetal. Em algumas plantas com elevado teor de lenhina, às quais se aplicou um pré-tratamento alcalino, verificou-se um aumento da produção de metano e uma redução da celulose. A hidrólise alcalina remove a hemicelulose e a lenhina, aumentando a área de superfície acessível. Os tratamentos alcalinos, contudo, não estão isentos de problemas, devido à forte possibilidade de originarem compostos tóxicos (Alastair *et al.*, 2008; Gupta *et al.*, 2012).

### **1.2.4 Pré-Tratamentos Biológicos e Enzimáticos**

O pré-tratamento biológico engloba uma ampla variedade de processos. À semelhança dos pré-tratamentos descritos anteriormente, estes pré-tratamentos têm como objetivo intensificar o processo de hidrólise (Carrère *et al.*, 2010).

A utilização de enzimas para reforçar a degradação do substrato é um processo denominado por hidrólise enzimática. O principal benefício deste processo é a hidrolisação do substrato e consequente aumento da área de contacto, o que vai melhorar a produção de biogás na DA. Outra vantagem deste tratamento é a eliminação de agentes patogénicos (Carrère *et al.*, 2010).

Alguma biomassa vegetal pode ser utilizada como um aditivo biológico para o pré-tratamento de substratos orgânicos. Essa biomassa vegetal inclui diferentes plantas herbáceas e outros tipos de plantas. Estas encontram-se disponíveis naturalmente no ambiente e podem ajudar a melhorar a digestão anaeróbia (Gupta *et al.*, 2012). Num estudo efetuado por Gupta *et al.* (2012), o teor de metano no biogás variou entre 60% e 70% por adição da planta herbácea *Parthenium hysterophorus*, aos resíduos digeridos. No mesmo estudo, Gupta *et al.* (2012) concluíram que a adição de algumas espécies de plantas, como por exemplo Gulmohar, *Leucaena leucocephala*, *Acacia auriculiformis*, *Dalbergia sissoo* e *Eucalyptus tereticornis*, estimularam a produção de biogás entre 18% e 40%.

Diferentes estirpes de bactérias e fungos também provocam o aumento da produção de biogás. Estes microrganismos degradam lenhina e hemicelulose, que são de difícil degradação. Este método é seguro, com reduzidos impactes ambientais, e torna-se cada vez mais defendido como um processo que não requer alta energia para a remoção de lenhina a partir de biomassa lenhcelulósica. A lenhina é degradada por fungos através da ação de enzimas, as quais são reguladas por fontes de carbono e azoto (Gupta *et al.*, 2012).

### **1.3 Biogás e sua Valorização Energética**

Os cinco principais recursos de biomassa a partir do qual o biogás pode ser produzido são as lamas de ETAR, os aterros sanitários, os estrumes animais, os resíduos orgânicos e os resíduos agroindustriais. O biogás, que é dependente do tipo de biomassa, é constituído por metano (40-75%), dióxido de carbono (20-45%) e outros gases (hidrogénio, monóxido de carbono e sulfureto de hidrogénio) que se encontram presentes em quantidades vestigiais (Budzianowski, 2012). O metano, que é o componente principal do biogás, apresenta um poder calorífico entre 21-24 MJ/m<sup>3</sup>, ou de 6 kWh/m<sup>3</sup> (Bond and Templeton, 2011).

Os principais fatores que promovem o investimento na produção de biogás na área da energia são os incentivos económicos, a disponibilidade da matéria-prima e a fiabilidade tecnológica (Budzianowski, 2012).

De acordo com o trabalho de Appels *et al.* (2008), o potencial anual de produção de biogás na Europa é estimado em 200 mil milhões de m<sup>3</sup>. Sem o tratamento adequado, o biogás só pode ser utilizado no local de produção. Existe necessidade de aumentar o conteúdo energético do biogás, e torná-lo transportável ao longo de grandes distâncias, caso seja rentável em termos energéticos e económicos, ou injetá-lo nas redes de gás natural. Este enriquecimento que amplia o seu potencial de uso, só pode ser obtido após a remoção do CO<sub>2</sub> e outros contaminantes. Apenas deste modo o biogás pode ser utilizado na maioria das aplicações desenvolvidas para o gás natural (Appels *et al.*, 2008; Budzianowski, 2012).

O tratamento de biogás geralmente envolve um processo de limpeza, onde os componentes prejudiciais para a rede de gás natural são removidos. É um processo onde o CO<sub>2</sub> é removido para se ajustar o valor do poder calorífico e da densidade relativa, de maneira a cumprir as especificações do gás natural. Após a sua transformação, o biometano tem que apresentar valores de CH<sub>4</sub> entre 95-97% e valores de CO<sub>2</sub> entre 1-3%. As principais tecnologias para a remoção de CO<sub>2</sub> são a adsorção, a lavagem com água a alta pressão, a absorção física, a separação por membrana e a separação criogénica (Budzianowski, 2012).

O biogás também pode ser utilizado como combustível gasoso comercializável (biometano, biogás comprimido, biohidrogénio e gás de síntese), sendo esta uma boa opção tecnológica que permite acumular energia. O biogás comprimido, bem como o biometano, podem ser utilizados em veículos com motor, como é o caso dos transportes públicos (Budzianowski, 2012). O uso destes gases para abastecer um motor de combustão e por sua vez um gerador elétrico, é um meio mais rentável de produção de eletricidade, dada a grande disponibilidade de geradores adequados que já existem para o gás natural, e que podem ser utilizados para o biogás (Bond and Templeton, 2011).

A produção de biohidrogénio é realizada através de uma reforma catalítica oxigenada, onde se verifica o deslocamento da mistura H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, que é depois separada. O hidrogénio produzido é consumido numa célula de combustível, que fornece uma parte da eletricidade gasta no processo de eletrólise da água, para a produção de oxigénio. O oxigénio é convenientemente consumido na reforma catalítica, originando mais biohidrogénio (Budzianowski, 2012). Esta alternativa ainda está pouco desenvolvida devido à necessidade de gás muito limpo e ao custo das células de combustível. O biogás também pode ser transformado em gás de síntese, via reforma catalítica. Um das aplicações mais adequadas são as células de combustível (Bond and Templeton, 2011; Budzianowski, 2012).

Outros modos de utilização do biogás são a produção de calor e vapor de água, e a geração de energia elétrica (cogeração) (Appels *et al.*, 2008). O biogás pode ser queimado em motores a gás e ser convertido em energia mecânica e térmica. O calor produzido durante o funcionamento de motores a gás, pode ser recuperado através de permutadores de calor e fornecido a consumidores térmicos. As micro-turbinas a gás podem também ser utilizadas, oferecendo menores temperaturas de combustão e menores emissões de NO<sub>x</sub>, do que as turbinas a gás em grande escala. As turbinas a gás de ciclo combinado são apenas adequadas para a produção de biogás em larga escala, pois é só neste caso que o calor libertado é suficiente, para a produção rentável de energia (Budzianowski, 2012).

O biogás é um combustível excelente para um grande número de aplicações, e em última análise, pode também ser utilizado como matéria-prima para a produção de produtos químicos. Em todo o mundo, o biogás é utilizado principalmente na produção combinada de calor e energia, enquanto vários países da União Europeia (UE) lançaram novos programas para a sua utilização no sector dos transportes, tendo em vista o constante aumento do custo dos combustíveis fósseis (Appels *et al.*, 2008).

## **1.4 Resíduos de Batata**

Na indústria de transformação da batata são produzidos diferentes resíduos, como a casca, o amido, o grelo, a água associada às lavagens e os resíduos provenientes da fritura da batata. A presente dissertação focou-se essencialmente no resíduo de casca de batata, que também contém algum amido e grelo provenientes dos processos de corte e de descasque da batata. De seguida é efetuada uma revisão bibliográfica de alguns estudos sobre DA aplicada a resíduos de batata e similares.

### **1.4.1 Características**

Na Tabela 1.1, estão presentes as principais características da casca de batata (resíduo utilizado na presente dissertação) e da polpa de batata.



Tabela 1.1 - Características da batata e da casca de batata (Parawira *et al.*, 2004; Kaparaju and Rintala, 2005).

Características	Polpa de Batata	Casca de Batata
pH	5,70	3,50
Sólidos Totais (%)	19,0	22,6
Sólidos Voláteis (%)	18,1	21,4
Fósforo total (g.L <sup>-1</sup> )	1,30	0,80
Azoto total (g.L <sup>-1</sup> )	2,40	1,70
Azoto amoniacal (g.L <sup>-1</sup> )	0,10	<0,01
CQO total (g.L <sup>-1</sup> )	210	235
CQO solúvel (g.L <sup>-1</sup> )	33,0	32,0
SV/CQO total (g SV.g <sup>-1</sup> CQO)	0,91	0,91

Embora os dados não difiram muito entre estes dois substratos, podemos verificar que a casca de batata apresenta valores um pouco mais elevados de sólidos totais, sólidos voláteis e CQO total. Em relação ao Fósforo total e Azoto total, a polpa de batata apresenta uma maior quantidade comparada à casca de batata. Através dos valores da razão SV/CQO total, podemos concluir que estes dois substratos são interessantes para a DA.

#### 1.4.2 Revisão bibliográfica sobre DA de resíduos de batata e similares

O licor da batata é um dos principais subprodutos orgânicos do processamento da fécula da batata. Este licor é um subproduto líquido e fino, obtido após a coagulação e separação da proteína da água envolvente. Por cada tonelada de fécula de batata produzida, são obtidas aproximadamente 3,5 toneladas de licor de batata como subproduto. Este subproduto orgânico é rico em componentes biodegradáveis, tais como amido e proteínas, o que pode ser utilizado para a produção de biogás através da digestão anaeróbia (Fang *et al.*, 2011).

Fang *et al.* (2011) indicaram que a partir do teor de lípidos, açúcares e de proteínas presentes no licor de batata, a produção teórica de metano foi estimada em aproximadamente 500 mL CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> SV adicionados. No entanto, o maior rendimento de metano obtido neste trabalho (Fang *et al.*, 2011) foi de 470 mL CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> SV adicionados, o que corresponde a 94% da produção teórica de metano calculada para o licor de batata. Isso indica que o licor de batata é um ótimo substrato para a produção de metano. Também foi demonstrado que a digestão anaeróbia deste substrato obteve um rendimento médio de metano de 380 mL CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> SV adicionados, num reator EGSB (*Expanded Granular Sludge Bed*), com uma carga orgânica volumétrica de 3,2 g CQO.L<sup>-1</sup> reator.d<sup>-1</sup>. No reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), a carga orgânica volumétrica

aplicada foi de 5,1 g CQO.L<sup>-1</sup> reator.d<sup>-1</sup>, no entanto, resultou num rendimento de metano mais baixo (240 mL CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> SV adicionados).

De acordo com o trabalho de Parawira *et al.* (2008), os resíduos de batata, com elevados níveis de glúcidos solúveis, podem ser aplicados como matéria-prima para a conversão em biogás, podendo atingir uma produção de metano de 4,1 kWh.kg<sup>-1</sup> ST. Como a energia bruta da batata é 4,3 kWh.kg<sup>-1</sup> ST, prevê-se uma eficiência de conversão de energia de 95%. Neste estudo investigou-se também a digestão anaeróbia para a produção de metano a partir da batata e folhas de beterraba. Estes substratos foram digeridos separadamente e codigeridos, para analisar as condições ótimas do processo. Parawira *et al.* (2008) referiram que a produção de metano a partir da digestão separada dos substratos foi de 2,1 kWh.kg<sup>-1</sup> SV (folhas de beterraba), 2,5 kWh.kg<sup>-1</sup> SV (batata com casca) e 3,4 kWh.kg<sup>-1</sup> SV (batata descascada). Já a codigestão das folhas de beterraba com a batata com casca (proporção de 1:2 e 1:3, respetivamente), resultou num rendimento médio de metano de 3,9 kWh.kg<sup>-1</sup> SV, que é aproximadamente 60% mais elevado que a utilização separada dos mesmo substratos. Este aumento significativo na produção de metano pode ser devido ao fornecimento adicional de nutrientes, quando se mistura estes dois substratos. A carga orgânica aplicada na digestão individual variou entre 3,0 a 15,5 kg CQO.m<sup>-3</sup>.dia<sup>-1</sup>, contra os 2,0-20,0 kg CQO.m<sup>-3</sup>.dia<sup>-1</sup> na codigestão. As batatas descascadas apresentaram um maior rendimento de metano (cerca de 35%), do que as batatas com casca. Isto pode ser devido a uma maior disponibilidade do substrato e a uma menor remoção da lenhina que está contida na casca. A digestão anaeróbia provou ser um método eficiente e prático para o tratamento da batata sólida e folhas de beterraba. O elevado rendimento de metano obtido neste estudo favorece a aplicação da digestão de batata descascada, bem como a codigestão de folhas de beterraba com a batata com casca.

Kryvoruchko *et al.* (2009) estudaram a produção de metano, através da digestão anaeróbia dos seguintes substratos: subprodutos da polpa de beterraba (SPB), subprodutos do caule de beterraba (SCB), polpa de batata (PB) e casca de batata (CB). Os rendimentos de metano específicos dos SPB e SCB foram de 430 e 481 L<sub>n</sub>.kg<sup>-1</sup> SV, respetivamente. Os rendimentos de metano específicos da PB e CB foram 332 e 377 L<sub>n</sub>.kg<sup>-1</sup> SV, respetivamente. A aplicação de um pré-tratamento a vapor sobre a PB aumentou significativamente a produção específica de metano até 373 L<sub>n</sub>.kg<sup>-1</sup> SV.

No trabalho de Kaparaju & Rintala (2005) é avaliada, à escala laboratorial, a codigestão do tubérculo de batata e os seus subprodutos industriais (vinhaça e casca de batata), com chorume de suínos. As codigestões foram realizadas num sistema semi-contínuo, sempre com a mesma carga orgânica volumétrica de 2 kg SV.m<sup>-3</sup>.dia<sup>-1</sup>, em reatores de tanque continuamente agitados

e que operavam a uma temperatura de 35 °C. Os rendimentos de metano foram entre 0,13-0,15 m<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup> de SV adicionados na taxa 100:0 (% SV de chorume de suínos para % SV de co-substrato de batata). Para as taxas de alimentação de 85:15 e 80:20, os rendimentos variaram foram entre 0,21-0,24 e 0,30-0,33 m<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup> de SV adicionados, respetivamente.

É de salientar que, durante a pesquisa bibliográfica efetuada, constatou-se a existência de poucos estudos sobre a DA de batata, bem como a sua codigestão com outros substratos. Para o substrato utilizado no presente estudo (casca de batata), as publicações ainda são mais reduzidas, o que torna esta dissertação ainda mais desafiante de desenvolver e mais inovadora em termos científicos, podendo realmente contribuir para o aumento do conhecimento científico no âmbito da DA deste resíduo agroalimentar.

## **1.5 Objetivos da Presente Dissertação**

O objetivo principal da presente dissertação foi maximizar a produção de biogás, através do estudo de vários pré-tratamentos térmicos, à pressão atmosférica, na digestão anaeróbia mesófila e termófila de resíduos de casca de batata. Avaliou-se o rendimento em biogás e metano a partir da DA de resíduos de casca de batata, previamente submetidos a diferentes tratamentos térmicos por banho termostático.

Foram analisadas as eficiências de remoção da CQO total e dos Sólidos Voláteis, a produção de biogás e a composição do biogás em metano, de modo a avaliar-se se os pré-tratamentos permitiram atingir o objetivo de maximização da produção de biogás.



## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Resíduos de Casca de Batata**

#### **2.1.1 Tipo e Proveniência**

O resíduo de casca de batata que foi utilizado como substrato orgânico nos ensaios de digestão anaeróbia, foi fornecido por uma empresa de produção de batata frita e aperitivos, localizada na região centro de Portugal.

Foram transportados aproximadamente 10 kg do resíduo, numa mala térmica com termoacumuladores para manter uma temperatura de 4°C, assegurando assim que a degradação biológica seria reduzida durante o transporte.

No laboratório, o resíduo foi acondicionado, em sacos de polietileno, com cerca de 200 g cada um. O armazenamento foi efetuado a uma temperatura de -18°C. Estas condições foram mantidas até à sua utilização em cada um dos ensaios de DA. Antes da sua utilização nos ensaios de DA, os resíduos eram descongelados e preparados para os ensaios, tal como se explica na secção 2.3.1.

#### **2.1.2. Caracterização química**

Os resíduos de casca de batata foram caracterizados através da determinação dos seguintes parâmetros: teor de humidade, teor em Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos (SF) e Sólidos Voláteis (SV), Carência Química de Oxigénio total (CQO total) e solúvel (CQO solúvel), Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>), teor de Azoto (N) Kjeldahl e Fósforo (P) total. A composição elementar dos resíduos de casca de batata (teores de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio) foram realizados no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), na Unidade de Tecnologias de Conversão e Armazenamento de Energia (Azeitona, 2012; Carapinha, 2012).

##### **2.1.2.1 Determinação da humidade**

Para se proceder ao cálculo do teor de humidade dos resíduos de casca de batata, efetuou-se a diferença entre a massa de amostra seca obtida e a massa de amostra húmida utilizada, que foi cerca de 2 g de resíduo (NREL Laboratory Analytical Procedure, 2008). A massa de amostra

seca correspondeu ao material seco em mufla micro-ondas, da marca *CEM MAS 7000*, a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ , durante duas horas, o qual foi pesado numa balança analítica, da marca *Denver Instrument Company TR 603* (precisão:  $\pm 0,001$  g).

O teor de humidade foi determinado através da equação 2.1:

$$\text{Humidade} = \frac{M_{\text{amostra}} - (P_1 - P_0)}{M_{\text{amostra}}} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.1})$$

Onde:

*Humidade* - Teor de humidade da amostra ( $\text{g.kg}^{-1}$  bh)

$P_0$  - Tara do cadinho a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$  (g)

$P_1$  - Tara do cadinho + amostra seca a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$  (g)

$M_{\text{amostra}}$  - Massa húmida da amostra do resíduo de batata (g)

#### 2.1.2.2 Determinação do Teor em Sólidos

Na determinação dos sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV), através do método 2540 E da APHA, AWWA & WEF (1999), os cadinhos foram colocadas consecutivamente na mufla micro-ondas, da marca *CEM MASS 7000*, às temperaturas de  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$  e  $550\pm 50^{\circ}\text{C}$ , durante 2 horas, para cada uma das temperaturas. Após arrefecimento e pesagem numa balança analítica, da marca *Denver Instrument Company TR 603* (precisão:  $\pm 0,001$  g), obteve-se a tara dos respetivos cadinhos a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$  e a  $550\pm 50^{\circ}\text{C}$ .

Depois de obtida a tara dos cadinhos, colocou-se 2 g de resíduo de batata em cada cadinho. Estas amostras foram submetidas a um processo de secagem, na mesma mufla micro-ondas referida anteriormente, durante 2 horas, a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Os cadinhos com o resíduo, após secagem, foram arrefecidos até atingir a temperatura ambiente, em exsicador, e de seguida foram pesados.

Os sólidos obtidos após a secagem a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ , durante 2 horas, são denominados de ST (na base húmida – bh), e representam a quantidade de matéria mineral e matéria orgânica presente na amostra. O seu valor foi calculado através da equação 2.2:

$$ST = \frac{P_1 - P_0}{M_{\text{amostra}}} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.2})$$

Onde:

*ST* - Teor de sólidos totais ( $\text{g.kg}^{-1}$  bh)

$P_0$  - Tara do cadinho a  $103\pm 2^\circ\text{C}$  (g)

$P_1$  - Tara do cadinho + amostra seca a  $103\pm 2^\circ\text{C}$  (g)

$M_{amostra}$  - Massa húmida da amostra do resíduo de batata (g)

Após a determinação dos ST, as amostras foram calcinadas a  $550\pm 50^\circ\text{C}$ , na mesma mufla micro-ondas, durante 2 horas. Foi novamente efetuado o arrefecimento dos cadinhos e das amostras num exsiccador e posteriormente foram pesados. A amostra obtida, após este processo de incineração, representa os SF (bh) e corresponde à fração dos ST que permaneceram como cinzas, sendo maioritariamente constituídos por uma fração inorgânica ou mineral. O seu valor foi calculado através da equação 2.3:

$$SF = \frac{P_3 - P_2}{M_{amostra}} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.3})$$

Onde:

SF - Teor de sólidos fixos ( $\text{g.kg}^{-1}$  bh)

$P_2$  - Tara do cadinho a  $550\pm 50^\circ\text{C}$  (g)

$P_3$  - Tara do cadinho + amostra calcinada a  $550\pm 50^\circ\text{C}$  (g)

$M_{amostra}$  - Massa húmida da amostra do resíduo de batata (g)

No que diz respeito aos SV (bh), estes representam a fração dos ST que se volatilizam a uma temperatura de  $550\pm 50^\circ\text{C}$ , sendo maioritariamente constituídos por uma fração orgânica. O seu valor foi determinado através da equação 2.4:

$$SV = ST - SF \quad (\text{eq. 2.4})$$

Onde:

SV - Teor de sólidos voláteis ( $\text{g.kg}^{-1}$  bh)

ST - Teor de sólidos totais ( $\text{g.kg}^{-1}$  bh)

SF - Teor de sólidos fixos ( $\text{g.kg}^{-1}$  bh)

Os cadinhos utilizados nas determinações dos teores de ST, SF e SV eram de cerâmica e tinham uma capacidade de 50 mL.

### 2.1.2.3 Determinação da CQO

A carência química de oxigénio (CQO) é o parâmetro que permite calcular o teor de matéria orgânica presente na amostra, por oxidação química, a quente e em meio acidificado com ácido

sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concentrado (98-99% v/v) (Panreac). O método utilizado foi o 5220 B da APHA, AWWA & WEF (1999), e mede a quantidade de agente oxidante (Dicromato de Potássio – 1N) (Panreac) que não sofre redução pela matéria orgânica. No CQO, o carbono orgânico é oxidado a CO<sub>2</sub>, o que possibilita a determinação do teor de matéria orgânica. Este cálculo é expresso pelo oxigénio necessário para oxidar toda a matéria orgânica presente na amostra.

A massa de casca de batata utilizada para esta determinação foi de 0,15 g. Adicionou-se 30 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (> 95% v/v) para acidificar o meio. O sulfato de mercúrio (II), HgSO<sub>4</sub> (Riedel-de-Häen), também foi adicionado para se reduzir a interferência dos cloretos eventualmente presentes na amostra. Foi realizado um ensaio em branco nas mesmas condições referidas anteriormente, mas sem a presença da amostra do resíduo de casa de batata.

A digestão da amostra e do branco foi feita em tubos de digestão, contendo reguladores de ebulição, num termo-reactor da marca *Behr Labor-Technick*, durante 60 minutos, a 160°C. Seguiu-se o arrefecimento da mistura digerida. O excesso de dicromato de potássio que não reagiu com a matéria orgânica foi titulado com sulfato ferroso amoniacal (0,5 M) (Riedel-de-Häen), utilizando-se 15 gotas de ferroína (Sigma-Aldrich) como indicador, para se detetar o ponto final da titulação do dicromato de potássio.

A CQO, na base seca, foi determinada através da equação 2.5:

$$CQO = \frac{(V_t - \text{branco} - V_t - \text{amostra})}{M_a \times 1000} \times 8000 \times T \quad (\text{eq. 2.5})$$

Onde:

*CQO* - Carência Química de Oxigénio (g O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> bs)

*V<sub>t-branco</sub>* - Volume de titulante gasto no branco (mL)

*V<sub>t-amostra</sub>* - Volume de titulante gasto na amostra (mL)

*M<sub>a</sub>* - Massa de amostra seca (g)

*T* - Título (N)

O título, *T*, foi determinado através da titulação de 10 mL de dicromato de potássio (1N) com sulfato ferroso amoniacal (0,5 M), tendo sido depois calculado através da equação 2.6:

$$T = \frac{N \times V_d}{V_t} \quad (\text{eq. 2.6})$$



Onde:

$T$  - Título (N)

$N$  - Normalidade do dicromato de potássio (N)

$V_d$  - Volume de dicromato de potássio utilizado no título (mL)

$V_t$  - Volume de titulante (sulfato ferroso amoniacal) utilizado na titulação do título (mL)

#### 2.1.2.4 Determinação da $CBO_5$

A  $CBO_5$  permite determinar a fração biodegradável do resíduo de casca de batata, através de oxidação biológica. Existindo uma relação direta entre o oxigénio consumido e o substrato orgânico oxidado, poderá dizer-se que a  $CBO_5$  mede o substrato orgânico que é oxidado por via biológica. O agente oxidante utilizado foi uma população de microrganismos, designada por inóculo, proveniente do efluente do reator mesófilo. A temperatura a que ocorreu esta oxidação biológica foi de 20°C (temperatura de incubação), durante um período de 5 dias. Os ensaios foram realizados no escuro, para reduzir a atividade de produção de oxigénio por organismos fotossintéticos que possam estar presentes na amostra ou no inóculo. As misturas das amostras com os inóculos foram mantidas em agitação constante, de modo a facilitar as trocas gasosas entre a amostra e a atmosfera existente no interior do respirómetro. O método utilizado na determinação do  $CBO_5$  foi o 5210 D da APHA, AWWA & WEF (1999).

A  $CBO_5$  foi medida em respirómetros da marca WTW, com detetores de pressão da marca *OxiTop*®. O  $CO_2$ , libertado durante a atividade respiratória, foi neutralizado com o hidróxido de sódio (NaOH) (Panreac), que se encontrava colocado na parte interior da tampa dos respirómetros.

Efetuuou-se a diluição de 2 g de amostra em 1 L de água desionizada (equipamento de produção de água da marca *Millipore*, modelo *Elix 5*) (1:500 m/m), de onde foram retirados 164 mL para o respirómetro, sendo depois adicionadas 5 gotas do inóculo. Foi feito um ensaio em branco, com as mesmas condições referidas anteriormente, mas sem a presença da amostra.

A  $CBO_5$ , na base seca (bs), foi calculada através da equação 2.7:

$$CBO_5 = \frac{(P_a - P_b) \times F_c \times V_a}{M_a \times 1000} \quad (\text{eq. 2.7})$$

Onde:

$CBO_5$  - Carência Bioquímica de Oxigénio (mg  $O_2 \cdot g^{-1}$  bs)

$P_a$  - Pressão indicada no aparelho para a amostra (mbar)

$P_b$  - Pressão indicada no aparelho para o branco (mbar)

$F_c$  - Fator de conversão da pressão em massa de oxigênio consumido ( $\text{mg O}_2 \cdot \text{mbar}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$V_a$  - Volume de amostra (mL)

$M_a$  - Massa de amostra seca (g)

#### 2.1.2.5 Determinação do Azoto Kjeldahl

O Azoto *Kjeldahl* refere-se à determinação conjunta do azoto amoniacal e do azoto orgânico, presentes nas amostras do resíduo de casca de batata, e foi efetuada de acordo com a norma ISO 5663:1984. Na sua quantificação realizou-se uma digestão de 1,0 g de amostra, com 30 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95% v/v), na presença de um sal de zinco e selênio, adicionando-se também reguladores de ebulição. Foi realizado um ensaio em branco, com as mesmas condições referidas anteriormente, mas sem amostra. A digestão ocorreu à temperatura de  $360^\circ\text{C}$ , durante 180 minutos.

Os digeridos resultantes foram filtrados, por filtros de fibra de vidro, com uma porosidade de  $1,2 \mu\text{m}$ , da marca *Whatman 934-AH*. Foram depois utilizados volumes de 20 mL dos digeridos de cada uma das amostras e os volumes foram perfeitos a 100 mL com água *Millipore*. A estes volumes foi adicionado NaOH (6 N), na presença do indicador de fenolftaleína, até a solução ficar rosa, o que indica que o pH da solução atingiu um valor superior a 8,0. Estas soluções foram depois destiladas num destilador da marca *Tecator Kjeltex Sstem 1002 Distilling Unit*. Os destilados foram recolhidos numa solução indicadora de ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $0,32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Fisher Scientific), com coloração roxa. Nas amostras que continham azoto orgânico e amoniacal, a solução com ácido bórico mudou da coloração roxa para verde. Após a destilação, efetuou-se uma titulação da solução com ácido sulfúrico (0,02 N), até a solução voltar a adquirir uma coloração roxa.

O teor de Azoto *Kjeldahl*, nas amostras digeridas, foi calculado através da equação 2.8:

$$N_{\text{digerido}} = \frac{(V_{t-\text{amostra}} - V_{t-\text{branco}}) \times 280}{V_{\text{digerido}}} \quad (\text{eq. 2.8})$$

Onde:

$N_{\text{digerido}}$  - Concentração de azoto no digerido ( $\text{mg N} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$V_{t-\text{amostra}}$  - Volume de titulante gasto na titulação da amostra (mL)

$V_{t-\text{branco}}$  - Volume de titulante gasto na titulação do branco (mL)

$V_{digerido}$  - Volume de digerido usado na titulação (mL)

A massa de Azoto *Kjeldahl* presente nas amostras digeridas foi determinada pela equação 2.9:

$$N_{no\ digerido} = \frac{N_{digerido} \times V_{bal\tilde{a}o}}{1000} \quad (\text{eq. 2.9})$$

Onde:

$N_{no\ digerido}$  - Massa de azoto no digerido (mg N)

$N_{digerido}$  - Concentração de azoto no digerido (mg N.L<sup>-1</sup>)

$V_{bal\tilde{a}o}$  - Volume do balão com o digerido (mL)

A concentração de Azoto *Kjeldahl*, na base seca (bs), foi calculada através da equação 2.10:

$$N_{res\acute{u}duo} = \frac{N_{no\ digerido}}{M_a} \quad (\text{eq. 2.10})$$

Onde:

$N_{res\acute{u}duo}$  - Concentração de Azoto *Kjeldahl* nos resíduos de casca de batata (mg N.g<sup>-1</sup> bs)

$N_{no\ digerido}$  - Massa de azoto no digerido (mg N)

$M_a$  - Massa de amostra seca (g)

#### 2.1.2.6 Determinação do Fósforo total

Na determinação do Fósforo total (P-total), de acordo com a norma ISO 6878:2004, foram utilizadas as amostras digeridas provenientes da digestão ácida efetuada para a determinação do N-*Kjeldahl*. Numa primeira fase, preparou-se 200 mL de agente redutor, com 100 mL de ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5N), 30 mL de molibdato de amónio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O (0,032 mol.L<sup>-1</sup>) (Riedel-de-Haen), 1,056 g de ácido ascórbico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (176,13 M) (Fisher Chemical), 10 mL de tartarato de potássio K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.0,5H<sub>2</sub>O (0,0090 mol.L<sup>-1</sup>) (Merck) e per fez-se com água desionizada (modelo *Elix 5*, da marca *Millipore*). De seguida, preparou-se uma solução padrão de fosfatos (100 mL), com 2 mL de solução *stock* de fosfatos (0,0016 mol.L<sup>-1</sup>), perfazendo-se o volume com água desionizada (modelo *Elix 5*, da marca *Millipore*).

Foram depois preparados 6 padrões de fosfatos com diferentes volumes da solução padrão (0, 5, 10, 15, 20 e 25 mL), com a adição de 8 mL de agente redutor e completando-se o volume a 100 mL com água desionizada (modelo *Elix 5*, da marca *Millipore*). Os volumes dos digeridos das amostras foram colocados em balões de 100 mL, tendo-se adicionado 1 gota de fenolftaleína e

NaOH (6 N) até a solução ficar rosa (pH>8,0). A esta solução também se adicionou 8 mL de agente redutor, perfazendo-se os 100 mL com água desionizada (modelo *Elix 5*, da marca *Millipore*). A preparação do branco foi realizada com o mesmo procedimento, tendo-se utilizado a amostra do branco digerido, a qual não tinha resíduo de casca de batata.

Na medição das absorvâncias das amostras e dos padrões (0, 5, 10, 15, 20, 25 µg P), foi utilizado um espectrofotômetro da marca *Shimadzu UV-120-11* com uma luz de comprimento de onda de 880 nm. Através da equação da reta de calibração Absorvância (yy) vs Massa de P (xx) (equação 2.11), calcularam-se os valores da massa de P nas amostras digeridas:

$$y = 0,011x + 0,004 \quad R^2 = 1,00 \quad (\text{eq. 2.11})$$

Onde:

X - Massa de P (µg P)

Y - Absorvância das amostras a 880 nm

As concentrações de P-total, na base seca (bs), foram calculadas através das equações 2.12 e 2.13:

$$P_{\text{no digerido}} = \frac{\text{Massa de P} \times V_{\text{balão}}}{V_a} \quad (\text{eq. 2.12})$$

Onde:

$P_{\text{no digerido}}$  - Massa de fósforo no digerido (µg P)

Massa de P - Massa de fósforo (µg P) determinada a partir da reta de calibração (eq. 2.11)

$V_{\text{balão}}$  - Volume do balão contendo o digerido (mL)

$V_a$  - Volume de amostra (mL)

$$[P] = \frac{P_{\text{no digerido}}}{M_a} \quad (\text{eq. 2.13})$$

Onde:

[P] - Concentração de Fósforo total (µg P.g<sup>-1</sup> bs)

$P_{\text{no digerido}}$  - Massa de fósforo no digerido (µg P)

$M_a$  - Massa de amostra seca (g)

#### 2.1.2.7 Caracterização elementar (C, N, S, O, H)

A composição elementar do resíduo de casca de batata foi realizada no LNEG - Unidade de Tecnologias de Conversão e Armazenamento de Energia.

O teor de humidade foi obtido através de secagem a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ , numa atmosfera de ar, até a amostra ter peso constante. O teor de humidade correspondeu à perda de massa da amostra neste processo.

O teor de cinzas foi obtido através de calcinação da amostra a  $550\pm 50^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera de ar.

Os teores de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre foram determinados através de analisadores automáticos, através de calcinação da amostra em corrente de oxigénio e posterior quantificação do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$ . O teor de oxigénio foi calculado pela diferença entre 100% e a soma das percentagens de C, H, N, S e cinzas.

## **2.2 Unidades Laboratoriais de DA**

No presente trabalho foram utilizadas duas unidades laboratoriais de DA. Um dos digestores era do tipo UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, funcionando em condições de regime mesófilo, a uma temperatura média de  $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ . O outro digestor era do tipo STR - *Stirred Tank Reactor*, funcionando a uma temperatura na gama termófila, na ordem dos  $50\pm 3^{\circ}\text{C}$ .

Ao lado dos dois digestores foram instaladas duas colunas de armazenamento de biogás (uma para cada digestor e com diferentes dimensões), as quais eram preenchidas com água desionizada (modelo *Elix 5*, da marca *Millipore*). Nos dois casos, o biogás produzido no interior dos digestores criava condições de pressão, sendo enviado para as respetivas colunas de biogás através das tubagens que ligam o *headspace* dos digestores a cada uma das colunas. O biogás produzido preenchia assim o espaço do líquido, sendo possível ter acesso ao volume de biogás produzido, através de uma escala graduada. O biogás produzido era retirado para análise, através da porta de saída do biogás, localizada no topo de cada uma das colunas de armazenamento.

### 2.2.1 Digestor Anaeróbio Mesofílico

O digestor anaeróbio mesofílico (Figura 2.1) utilizado no decorrer da presente dissertação é do tipo UASB e é constituído por uma coluna cilíndrica de acrílico, com um volume útil de cerca de 2,75 L. Funciona a uma temperatura média de  $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ , que é mantida pela passagem de água quente, em circuito fechado, numa serpentina de silicone que se encontra enrolada à volta do digestor. A serpentina é percorrida internamente por água quente proveniente de um banho a  $40^{\circ}\text{C}$ .

O sistema de agitação do conteúdo do digestor é realizado por um agitador magnético que se encontra regulado em baixa rotação. O digestor tem também uma linha de recirculação de lamas e escumas, da superfície para o fundo. Excluindo os períodos de alimentação do digestor, a recirculação inicia-se automaticamente, oito vezes por dia, durante 15 minutos.

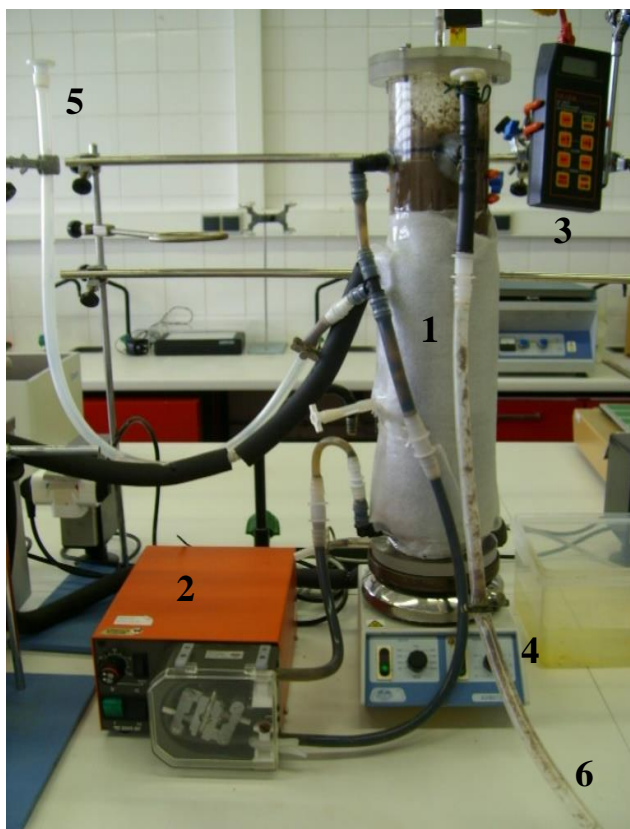


Figura 2.1 - Digestor mesofílico UASB com sistema de aquecimento por água quente, circulando numa serpentina de silicone (1); Bomba peristáltica de alimentação e de recirculação de escumas (2); Sistema de medição de temperatura no interior do digestor (3); Sistema de agitação (4); Linha de entrada do afluente (5); Linha de saída do efluente (6).

A coluna de armazenamento do biogás (Figura 2.2) foi produzida em acrílico. A medição da altura do biogás no interior da coluna é realizada através de uma escala graduada. A coluna tem 9,132 cm de diâmetro interno (medição efetuada com um paquímetro calibrado, com uma

precisão de  $\pm 0,001$  cm) e 40,5 cm de altura (medição efetuada com uma escala graduada de metal, com uma precisão de  $\pm 0,1$  cm). O volume total da coluna é de  $2653 \text{ cm}^3$ .



Figura 2.2 - Coluna de armazenamento e de medição de biogás (1); Tubo de condução do biogás do “headspace” do digestor para a coluna de armazenamento (2); Porta de colheita de biogás (3).

### 2.2.2 Digestor Anaeróbio Termofílico

O digestor anaeróbio termofílico utilizado é do tipo STR (Figura 2.3), constituído por um vaso cilíndrico de vidro, com 2,1 L de volume útil. Foi operado a uma temperatura de aproximadamente  $50^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . O aquecimento do digestor foi efetuado através de uma cinta de aquecimento disposta em redor do digestor, a qual se encontrava ligada a um módulo de controlo digital da temperatura. A este módulo de controlo da temperatura encontrava-se ligado um termopar para medição da temperatura no interior do digestor.

O digestor encontrava-se ainda equipado com um sistema de agitação/mistura permanente, onde era aplicada uma velocidade muito reduzida (cerca de 10 rpm). Este sistema era constituído por um veio ligado a um motor e dois sistemas de pás. As pás encontravam-se localizadas a meio do volume do líquido e à superfície do mesmo, de modo a evitar a deposição de lamas no fundo do digestor e a formação de escumas à superfície do líquido.

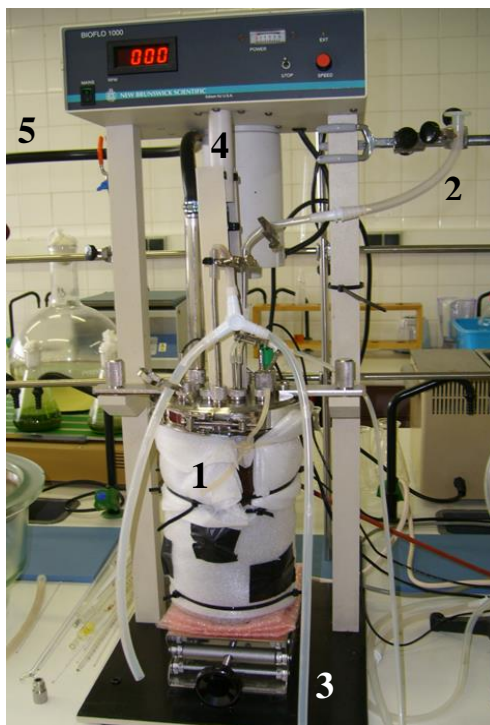


Figura 2.3 - Digestor termofílico STR com cinta de aquecimento (1); Entrada do afluente (2); Saída do efluente (3); Sistema de agitação de pás (4); Tubo de recolha do biogás no “headspace” do digestor (5).

Na tampa do digestor estavam também instalados um elétrodo de pH e um elétrodo de medição do potencial redox. O pH no interior do digestor era controlado por duas bombas peristálticas de doseamento de NaOH (1N) e HCl (1N). Estas bombas permitiam dosear NaOH ou HCl para o interior do digestor, sempre que o valor do pH do líquido descia abaixo de 7,0 ou subia acima de 8,5, respetivamente. As bombas de adição da base e do ácido eram operadas automaticamente pelo módulo de controlo do pH (Figura 2.4).

O sistema de armazenamento do biogás (Figura 2.5) deste reator era constituído por uma coluna de acrílico. A coluna de medição de biogás tinha um diâmetro interno de 9,384 cm e uma altura de 53 cm (as medições foram efetuadas através dos mesmos equipamentos que foram descritos para a coluna de biogás do digestor mesófilo). O volume total da coluna é de 3666 cm<sup>3</sup>.





Figura 2.4 - Bomba peristáltica com dupla-cabeça de alimentação (1); Módulo de medição do potencial redox (2); Módulo de controlo da temperatura (3); Módulo de controlo do pH (4); Linha de injeção do NaOH (5); Linha de injeção do HCl (6); Reservatório de NaOH (7); Reservatório de HCl (8).

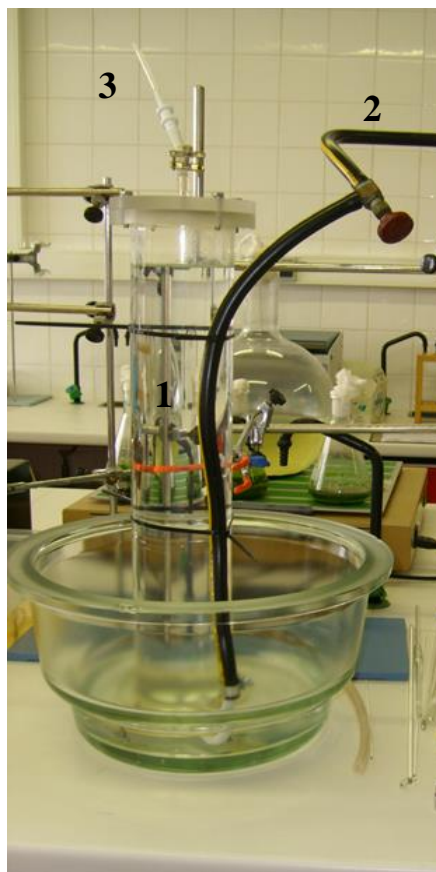


Figura 2.5 - Coluna de armazenamento e de medição de biogás (1); Tubo de condução do biogás do “headspace” do digestor para a coluna de armazenamento (2); Porta de colheita de biogás (3).

## 2.3 Ensaios de Digestão Anaeróbia

Os ensaios de DA tiveram como principal objetivo o estudo do efeito de pré-tratamentos térmicos na eficiência do processo de DA mesófila e termófila dos resíduos de casca de batata, em particular, nos rendimentos de produção de biogás e metano. Os dois digestores anaeróbios foram alimentados 12 vezes cada um. Estas alimentações consistiram em três pré-tratamentos térmicos diferentes a que o resíduo de casca de batata foi submetido, realizados em triplicado (3 ensaios \* 3 triplicados = 9 alimentações), mais um ensaio de controlo no qual o resíduo de casca de batata foi apenas triturado, também realizado em triplicado (3 alimentações de controlo).

### 2.3.1 Pré-tratamentos dos resíduos de casca de batata

O resíduo de casca de batata foi sempre submetido a um pré-tratamento mecânico, por trituração, independentemente dos pré-tratamentos térmicos a que posteriormente foi submetido, de modo a reduzir-se o tamanho das partículas da casca de batata. O objetivo deste pré-tratamento mecânico foi o de facilitar o processo de digestão e impedir a obstrução das tubagens de entrada e saída dos afluentes e efluentes dos dois digestores anaeróbios.

O pré-tratamento mecânico consistiu na trituração da mistura de 200 g de resíduo de casca de batata com 500 mL de água desionizada (modelo *Elix 5*, da marca *Millipore*). Cada processo de trituração foi realizado num moinho de lâminas, da marca *Phillips Blender HR 2020*, durante 4 minutos. A mistura obtida (Figura 2.6) era depois crivada por um crivo com uma malha de 2 mm, da marca *Retsch*. A fração de sólidos que ficava retida no crivo era novamente triturada e crivada. Este procedimento era repetido até que todo o resíduo de batata atravessasse a malha de 2 mm.



Figura 2.6 - Resíduo de casca de batata triturado.

Os tratamentos térmicos aplicados à mistura resultante do tratamento mecânico consistiram em cozeduras num banho de água termostatzado, a  $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ , da marca *Julabo SW-20C*, com diferentes durações: 1,5 h; 3,0 h; 6,0 h. Durante a cozedura, a mistura foi agitada permanentemente. Tal como foi referido anteriormente, estes ensaios foram realizados em triplicado. Foi ainda realizado um ensaio de controlo, em triplicado, onde o resíduo de casca de batata não sofreu qualquer tipo de pré-tratamento térmico, tendo sido apenas sujeito ao pré-tratamento mecânico.

Devido aos diferentes tempos de cozedura que foram aplicados ao resíduo de casca de batata e à utilização de dois digestores, decidiu-se atribuir a seguinte nomenclatura aos vários ensaios:

- No digestor mesofílico (EM37), os três pré-tratamentos designaram-se por EM37/70-1.5 (aquecimento a  $70^{\circ}\text{C}$ , durante 1,5 h), EM37/70-3 (aquecimento a  $70^{\circ}\text{C}$ , durante 3,0 h) e EM37/70-6 (aquecimento a  $70^{\circ}\text{C}$ , durante 6,0 h);
- No digestor termofílico (ET50), os três pré-tratamentos designaram-se por ET50/70-1.5 (aquecimento a  $70^{\circ}\text{C}$ , durante 1,5 h), ET50/70-3 (aquecimento a  $70^{\circ}\text{C}$ , durante 3,0 h) e ET50/70-6 (aquecimento a  $70^{\circ}\text{C}$ , durante 6,0 h).

### **2.3.2 Alimentação dos Digestores Anaeróbios**

Antes de se proceder à alimentação de cada um dos digestores, o pH do resíduo de casca de batata pré-tratado (afluente dos digestores) era medido com o auxílio de um eléctrodo de vidro *ROSS* que se encontrava ligado a um analisador da marca *Orion S410*. O pH era corrigido com NaOH (6 N) para um valor de cerca de  $8,55\pm 0,31$ , antes da sua introdução nos digestores.

Para evitar alterações bruscas da temperatura no interior dos digestores, as quais poderiam reduzir a atividade biológica e consequentemente afetar os seus rendimentos, os afluentes eram previamente aquecidos em banho termostatzado. No caso do afluente que alimentava o digestor mesofílico, o banho de água encontrava-se a  $40^{\circ}\text{C}$ , de modo a permitir o aquecimento do afluente a cerca de  $37^{\circ}\text{C}$  durante a alimentação. No caso do digestor termofílico, o banho de água encontrava-se a  $55^{\circ}\text{C}$ , de modo a permitir o aquecimento do afluente a cerca de  $50^{\circ}\text{C}$  durante a alimentação.

Os afluentes eram introduzidos nos digestores com o auxílio de um funil ligado ao tubo de alimentação, encontrando-se estes completamente preenchidos para evitar a entrada de ar nos digestores. A alimentação era realizada por bombas peristálticas. Do interior dos dois digestores era retirado, em simultâneo, um volume de efluente equivalente ao volume de afluente que neles

era introduzido. Estes processos de alimentação eram realizados após a produção diária de biogás, da alimentação anterior, ter cessado durante três dias consecutivos (final de cada um dos ensaios de DA).

Os tubos de alimentação do afluente e de remoção de efluente eram sempre trancados com o auxílio de pinças. Estes permaneciam encerrados desde o final de cada alimentação e durante cada um dos ensaios de DA, de modo a evitar a entrada de ar para o interior dos digestores.

### **2.3.3 Decurso dos Ensaios de DA**

Durante a realização de cada um dos ensaios de DA eram constantemente registados e controlados os parâmetros operacionais e as condições de funcionamento. Os valores registados em ambos os digestores eram referentes à temperatura e altura do biogás. No digestor termofílico procedia-se ainda ao registo do pH e do potencial redox.

Se as colunas de biogás apresentassem uma altura suficiente de biogás que permitisse a estabilização da leitura dos componentes do biogás (cerca de 5 cm), procedia-se à medição da sua altura e à determinação da sua composição com um analisador de biogás da marca *Gas Data GFM Series 410*, que quantificava os teores de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO e H<sub>2</sub>. Se a altura do biogás não fosse suficiente, o biogás era deixado no interior das colunas de armazenamento para poder ser acumulado com o biogás produzido nos dias seguintes, até haver um volume suficiente para ser analisado.

Em cada uma das alimentações eram recolhidas uma amostra do afluente, antes da sua entrada no digestor, e uma amostra do efluente de cada digestor, as quais eram submetidas a uma caracterização físico-química.

### **2.3.4 Caracterização Físico-química dos Afluentes e Efluentes dos Digestores Anaeróbios**

As amostras dos afluentes e dos efluentes dos dois digestores anaeróbios foram analisadas relativamente aos parâmetros ST, SF, SV, CQO, CBO<sub>5</sub>, Azoto Kjeldahl e Fósforo total.

#### 2.3.4.1. Teor em Sólidos

Relativamente aos sólidos, foram realizadas duas determinações para cada uma das amostras do afluente e dos dois efluentes, tendo-se utilizado 5 mL de cada uma delas. Utilizaram-se os mesmos métodos referidos na secção 2.1.2.2, apenas com uma pequena diferença: uma vez que se encontravam no estado líquido, as amostras foram previamente evaporadas num banho de água, a aproximadamente 90°C.

Os ST, SF e SV foram calculados através das equações 2.14, 2.15 e 2.16, respetivamente:

$$ST = \frac{P_1 - P_0}{V_a} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.14})$$

Onde:

ST - Teor de sólidos totais (g.L<sup>-1</sup>)

P<sub>0</sub> - Tara do cadinho a 103±2°C (g)

P<sub>1</sub> - Tara do cadinho + amostra seca a 103±2°C (g)

V<sub>a</sub> – Volume de amostra (mL)

$$SF = \frac{P_3 - P_2}{V_a} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.15})$$

Onde:

SF - Teor de sólidos fixos (g.L<sup>-1</sup>)

P<sub>2</sub> - Tara do cadinho a 550±50°C (g)

P<sub>3</sub> - Tara do cadinho + amostra calcinada a 550±50°C (g)

V<sub>a</sub> – Volume de amostra (mL)

$$SV = ST - SF \quad (\text{eq. 2.16})$$

Onde:

SV - Teor de sólidos voláteis (g.L<sup>-1</sup>)

ST - Teor de sólidos totais (g.L<sup>-1</sup>)

SF - Teor de sólidos fixos (g.L<sup>-1</sup>)

#### 2.3.4.2. CQO

A CQO total foi determinada com o mesmo método laboratorial referido na secção 2.1.2.3. Realizaram-se duas determinações para cada uma das amostras do afluente e dos dois efluentes.

Foram efetuadas diluições de 1:25 de cada amostra, tendo-se utilizado 10 mL de cada uma delas. A CQO total foi calculada através da equação 2.17:

$$CQO_{total} = \frac{(V_{t-branco} - V_{t-amostra})}{V_a \times 1000} \times 8000 \times T \times Fd \quad (\text{eq. 2.17})$$

Onde:

$CQO_{total}$  - Carência Química de Oxigénio ( $\text{g O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )

$V_{t-branco}$  - Volume de titulante gasto no branco (mL)

$V_{t-amostra}$  - Volume de titulante gasto na amostra (mL)

$V_a$  - Volume de amostra (mL)

$T$  - Título (N)

$Fd$  - Fator de diluição

Fez-se ainda a determinação da CQO solúvel através do mesmo método, mas submetendo previamente as amostras a uma centrifugação, a 10956 g (10000 rpm), durante 15 minutos, a 20°C, numa centrífuga refrigerada da marca *Sigma 4K15C*. Após a centrifugação, a CQO foi determinada no sobrenadante. Neste parâmetro também foram feitas duas repetições para cada amostra, que foram diluídas na razão 1:10, e utilizou-se um volume de 10 mL de cada uma delas. A CQO solúvel foi calculada de acordo com a equação 2.17, alterando-se o fator de diluição para 10.

#### 2.3.4.3. CBO<sub>5</sub>

No caso da CBO<sub>5</sub>, efetuou-se o mesmo método referido na secção 2.1.2.4, tendo-se realizado quatro determinações utilizando 4 mL de cada amostra do afluente. A CBO<sub>5</sub> foi calculada através da equação 2.18:

$$CBO_5 = \frac{(P_a - P_b) \times F_c \times V_a}{V_{afluente}} \quad (\text{eq. 2.18})$$

Onde:

$CBO_5$  - Carência Bioquímica de Oxigénio ( $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )

$P_a$  - Pressão indicada no aparelho para a amostra (mbar)

$P_b$  - Pressão indicada no aparelho para o branco (mbar)

$F_c$  - Fator de conversão da pressão em massa de oxigénio consumido ( $\text{mg O}_2 \cdot \text{mbar}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$V_a$  - Volume de amostra (mL)

$V_{afluente}$  - Volume de afluente (mL)

#### 2.3.4.4. Azoto Kjeldahl

O Azoto Kjeldahl foi determinado através do procedimento referido na secção 2.1.2.5. Realizaram-se duas determinações para cada amostra do afluente e dos dois efluentes. Utilizou-se um volume de 20 mL de cada amostra digerida. O Azoto Kjeldahl foi calculado através da equação 2.19:

$$N_{total} = \frac{N_{no\ digerido}}{V_a} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.19})$$

Onde:

$N_{total}$  - Concentração de Azoto Kjeldahl (mg N.L<sup>-1</sup>)

$N_{no\ digerido}$  - Massa de azoto no digerido (mg N)

$V_a$  - Volume de amostra (mL)

#### 2.3.4.5. Fósforo total

Na determinação do Fósforo total utilizou-se o mesmo método referido na secção 2.1.2.6. Foram realizadas duas determinações para cada amostra do afluente e dos dois efluentes. Utilizou-se um volume de 2,5 mL de cada amostra digerida. O Fósforo total foi calculado com base na equação 2.20:

$$[P] = \frac{P_{no\ digerido}}{V_a} \quad (\text{eq. 2.20})$$

Onde:

$[P]$  - Concentração de Fósforo total (mg P.L<sup>-1</sup>)

$P_{no\ digerido}$  - Massa de fósforo no digerido obtido a partir da recta de calibração de fósforo (µg P)

$V_a$  - Volume de amostra (mL)

### **2.3.5 Análise quantitativa e qualitativa do biogás**

A quantificação do biogás foi efetuada através da medição da sua altura nas colunas de armazenamento, através de uma escala graduada. Tendo em conta as secções internas circulares das colunas de armazenamento, o cálculo do volume de biogás foi realizado através da equação 2.21:

$$V_{biogás} = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (\text{eq. 2.21})$$

Onde:

$V_{biogás}$  - Volume do biogás (cm<sup>3</sup>)

$r$  - Raio da secção interna da coluna de armazenamento do biogás (cm)

$h$  - Altura de biogás na coluna de armazenamento (cm)

A composição do biogás foi determinada através de uma sonda de análise de biogás, da marca *Gas Data GFM Series 410*, que permitiu quantificar os seguintes gases: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO, H<sub>2</sub>. O biogás foi ainda caracterizado relativamente ao volume de metano na sua composição (equação 2.22) e ao volume acumulado de metano até ao sétimo dia do ensaio (equação 2.23). Como os ensaios tiveram tempos de duração diferentes, definiu-se um tempo de duração comum de sete dias, pois grande parte da produção de biogás (cerca de 90%) ocorre até ao sétimo dia de ensaio.

$$V_{CH_4} = \frac{\%_{CH_4} \times V_{biogás}}{100} \quad (\text{eq. 2.22})$$

Onde:

$V_{CH_4}$  - Volume de CH<sub>4</sub> produzido (cm<sup>3</sup>)

$\%_{CH_4}$  - Percentagem de CH<sub>4</sub> medido no analisador de gás (%)

$V_{biogás}$  - Volume de biogás produzido (cm<sup>3</sup>)

$$Vacum_{CH_4;7d} = \sum V_{diário_{CH_4;7d}} \quad (\text{eq. 2.23})$$

Onde:

$Vacum_{CH_4;7d}$  - Volume acumulado de CH<sub>4</sub> ao longo de 7 dias do ensaio (cm<sup>3</sup>)

$V_{diário_{CH_4;7d}}$  - Volume acumulado de CH<sub>4</sub> entre as leituras da produção de biogás nos primeiros 7 dias do ensaio (cm<sup>3</sup>)

### 2.3.6 Cargas aplicadas, eficiências de remoção e rendimentos de produção

Com o objetivo de se avaliar a eficiência do processo de degradação do resíduo de casca de batata, durante os ensaios de digestão anaeróbia, foram determinadas as cargas volúmicas introduzidas nos digestores, as eficiências de remoção e os rendimentos em biogás e metano, relativamente à CQO total removida e aos SV removidos.



As cargas volúmicas relativas à CQO total e aos SV introduzidas nos dois digestores foram calculadas através das equações 2.24 e 2.25, respetivamente:

$$Carga\ CQO_{total} = \frac{CQO_a \times V_a}{V_d} \quad (eq. 2.24)$$

Onde:

*Carga CQO<sub>total</sub>* - Carga volúmica de CQO total aplicada ao digestor (g O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> digestor)

*CQO<sub>a</sub>* - Concentração de CQO total no afluente (g O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>)

*V<sub>a</sub>* - Volume do afluente introduzido no digestor (L)

*V<sub>d</sub>* - Volume útil do digestor (L)

$$Carga\ SV = \frac{SV_a \times V_a}{V_d} \quad (eq. 2.25)$$

Onde:

*Carga SV* – Carga volúmica de SV aplicada ao digestor (g SV.L<sup>-1</sup> digestor)

*SV<sub>a</sub>* – Concentração de SV no afluente (g.L<sup>-1</sup>)

*V<sub>a</sub>* – Volume do afluente introduzido no digestor (L)

*V<sub>d</sub>* – Volume útil do digestor (L)

As eficiências de remoção da CQO total e dos SV foram determinadas através das equações 2.26 e 2.27, respetivamente:

$$Ef. remoção\ CQO_{total} = \frac{CQO_a - CQO_e}{CQO_a} \quad (eq. 2.26)$$

Onde:

*Ef. Remoção CQO<sub>total</sub>* – Eficiência de remoção da CQO total (adimensional)

*CQO<sub>a</sub>* – Concentração de CQO total no afluente (g O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>)

*CQO<sub>e</sub>* – Concentração de CQO total no efluente (g O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>)

$$Ef. remoção\ SV = \frac{SV_a - SV_e}{SV_a} \quad (eq. 2.27)$$

Onde:

*Ef. Remoção SV* – Eficiência de remoção dos SV (adimensional)

*SV<sub>a</sub>* – Concentração de SV no afluente (g.L<sup>-1</sup>)

$SV_e$  – Concentração de SV no efluente ( $\text{g.L}^{-1}$ )

Quanto aos rendimentos de produção de biogás e metano, estes foram calculados relativamente à CQO total removida, através das equações 2.28 e 2.29, respetivamente.

$$\eta_{\text{Biogás/CQO total removida}} = \frac{V_{t\text{biogás}}}{\text{Carga CQO}_{\text{total}} \times \text{Ef. remoção CQO}_{\text{total}} \times V_d} \quad (\text{eq. 2.28})$$

Onde:

$\eta_{\text{Biogás/CQO total removida}}$  - Rendimento em biogás relativamente à CQO total removida ( $\text{cm}^3$  biogás.  $\text{g}^{-1}$  CQO total removida)

$V_{t\text{biogás}}$  – Volume total de biogás produzido durante o ensaio ( $\text{cm}^3$ )

$\text{Carga CQO}_{\text{total}}$  – Carga volúmica de CQO total introduzida no digestor ( $\text{g O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  digestor)

$\text{Ef. Remoção CQO}_{\text{total}}$  – Eficiência de remoção de CQO total (adimensional)

$V_d$  – Volume útil do digestor (L)

$$\eta_{\text{CH}_4/\text{CQO total removida}} = \frac{V_{t\text{CH}_4}}{\text{Carga CQO}_{\text{total}} \times \text{Ef. remoção CQO}_{\text{total}} \times V_d} \quad (\text{eq. 2.29})$$

Onde:

$\eta_{\text{CH}_4/\text{CQO total removida}}$  - Rendimento em  $\text{CH}_4$  relativamente à CQO total removida ( $\text{cm}^3$   $\text{CH}_4 \cdot \text{g}^{-1}$  CQO total removida)

$V_{t\text{CH}_4}$  – Volume total de  $\text{CH}_4$  produzido durante o ensaio ( $\text{cm}^3$ )

$\text{Carga CQO}_{\text{total}}$  – Carga volúmica de CQO total introduzida no digestor ( $\text{g O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  digestor)

$\text{Ef. Remoção CQO}_{\text{total}}$  – Eficiência de remoção de CQO total (adimensional)

$V_d$  – Volume útil do digestor (L)

Para se efectuar o cálculo dos rendimentos de biogás e metano relativos aos SV removidos, foram utilizadas as equações 2.30 e 2.31:

$$\eta_{\text{Biogás/SV removidos}} = \frac{V_{t\text{biogás}}}{\text{Carga SV} \times \text{Ef. remoção SV} \times V_d} \quad (\text{eq. 2.30})$$

Onde:

$\eta_{\text{Biogás/SV removidos}}$  - Rendimento em biogás relativamente aos SV removidos ( $\text{cm}^3$  biogás.  $\text{g}^{-1}$  SV removidos)

$V_{t\text{biogás}}$  – Volume total de biogás produzido durante o ensaio ( $\text{cm}^3$ )

$\text{Carga SV}$  – Carga volúmica de SV introduzidos no digestor ( $\text{g SV} \cdot \text{L}^{-1}$  digestor)

*Ef. Remoção SV* – Eficiência de remoção de SV (adimensional)

$V_d$  – Volume útil do digestor (L)

$$\eta_{CH_4/SV \text{ removidos}} = \frac{V_{tCH_4}}{Carga \text{ SV} \times Ef. \text{ remoção SV} \times V_d} \quad (\text{eq. 2.31})$$

Onde:

$\eta_{CH_4/SV \text{ removidos}}$  - Rendimento em  $CH_4$  relativamente aos SV removidos ( $cm^3 \text{ CH}_4 \cdot g^{-1} \text{ SV}$  removidos)

$V_{tCH_4}$  – Volume total de  $CH_4$  produzido durante o ensaio ( $cm^3$ )

*Carga SV* – Carga volúmica de SV introduzidos no digestor ( $g \text{ SV} \cdot L^{-1} \text{ digestor}$ )

*Ef. Remoção SV* – Eficiência de remoção de SV (adimensional)

$V_d$  – Volume útil do digestor (L)



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização química do resíduo de casca de batata

A Tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos na caracterização química do resíduo de casca de batata.

Tabela 3.1 - Caracterização química do resíduo de casca de batata ( $\bar{x} \pm \sigma$ , n=3).

Parâmetro	Valor
ST (g.kg <sup>-1</sup> bh)	122±5
SF (g.kg <sup>-1</sup> bh)	9,9±0,6
SV (g.kg <sup>-1</sup> bh)	112±5
Humidade (g.kg <sup>-1</sup> bh)	878±5
CQO total (g O <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> bs)	1565±47
CBO <sub>5</sub> (g O <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> bs)	11,2±3,9
CBO <sub>5</sub> /CQO total (adi.)	0,007
Azoto Kjeldahl (mg N.g <sup>-1</sup> bs)	6,4±0,6
Fósforo total (µg P.g <sup>-1</sup> bs)	843±73

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio-padrão; n: número de replicados; adi.: adimensional.

Na Tabela 3.2 apresenta-se a composição elementar do resíduo de casca de batata, que foi realizada no LNEG - Unidade de Tecnologias de Conversão e Armazenamento de Energia.

Tabela 3.2 - Caracterização elementar dos resíduos de casca de batata ( $\bar{x}$ , n=3).

Parâmetro	Valor
Cinzas (% m/m bs)	7,9
C (% m/m bs)	49,4
H (% m/m bs)	6,7
N (% m/m bs)	2,5
S (% m/m bs)	0,2
O + erros (% m/m bs)	33,3

$\bar{x}$ : média; n: número de replicados; tq: resíduo tal-qual recebido com humidade.

Através da Tabela 3.1 pode-se concluir que o resíduo de casca de batata apresentou um elevado teor de humidade, com um valor de 87,8% (878 g.kg<sup>-1</sup>), e de ST, com um valor de 12,2% (122

g.kg<sup>-1</sup>). Dos 12,2% de ST, 11,2% (112 g.kg<sup>-1</sup>) correspondiam a SV e os restantes 0,99% (9,9 g.kg<sup>-1</sup>) a SF.

Relativamente à composição da casca de batata em ST e SV, encontrou-se na literatura valores semelhantes aos da Tabela 3.1. Raynal *et al.* (1998) indicaram, para a composição de casca de batata, valores de 119 g.kg<sup>-1</sup> de ST e 106 g.kg<sup>-1</sup> de SV. No trabalho efetuado por Azeitona (2012), os valores foram de 112 g.kg<sup>-1</sup> para os ST e 106 g.kg<sup>-1</sup> para os SV. Kryvoruchko *et al.* (2009) obtiveram 16,4% de ST e 15% de SV. Schieber & Saldaña (2009) indicaram que este tipo de resíduo pode apresentar até cerca de 15,1% de matérias voláteis. Valores superiores foram indicados no trabalho de Kaparaju & Rintala (2005), com 22,6% de ST e 21,4% de SV. Na dissertação de Carapinha (2012) encontram-se indicados valores inferiores, onde os ST apresentaram um valor de 6,7% e os SV de 6,0%.

O valor médio da CQO total do resíduo foi de 1565 g O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> bs. Já a CBO<sub>5</sub> apresentou um teor médio de 11,2 g O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> bs (Tabela 3.1). No cálculo da razão CBO<sub>5</sub>/CQO total obteve-se um valor muito reduzido de 0,007 (Tabela 3.1). Para um substrato ser considerado facilmente biodegradável, esta razão tem que ser igual ou superior a 0,5 (Deublein & Steinhauser, 2008). Apesar do resíduo de casca de batata ter apresentado um elevado teor em matéria orgânica, nem toda esta matéria está acessível para ser degradada pelos microrganismos, o que pode dificultar a utilização deste substrato na DA. A aplicação de pré-tratamentos sobre este resíduo torna-se fundamental, pois só assim é que a população bacteriana consegue ter acesso a uma maior quantidade de substratos orgânicos biologicamente oxidáveis e originar um aumento do rendimento da produção de biogás e, eventualmente, metano.

Relativamente à CQO total, foram encontrados na presente dissertação valores próximos dos valores indicados nas dissertações de Azeitona (2012) e Carapinha (2012), com 1730 g O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> e 1467 g O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup>, respetivamente. Quanto à CBO<sub>5</sub>, o valor obtido por Azeitona (2012) (11,6 mg O<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>) está muito mais próximo do valor obtido na presente dissertação (11,2 g O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup>), do que o valor determinado por Carapinha (2012) (40,4 g O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup>).

Os teores médios de azoto e fósforo determinados no DCTB-FCT-UNL, expressos na base seca, foram de 0,64% (6,4 mg N.g<sup>-1</sup>) e 0,084% (843 µg P.g<sup>-1</sup>), respetivamente (Tabela 3.1). Na caracterização elementar realizada no LNEG, o teor médio de azoto foi de 2,5% (Tabela 3.2), o qual se encontra acima da percentagem de 0,64% referida anteriormente. Esta diferença pode ser explicada pelas diferentes metodologias utilizadas nas duas instituições. No DCTB-FCT-UNL determinou-se somente o teor de azoto orgânico e amoniacal, enquanto no LNEG determinou-se o teor de azoto orgânico, amoniacal e inorgânico.

O teor de azoto do resíduo de casca de batata, obtido através da caracterização elementar (2,5%), é comparável ao resultado obtido por Kryvoruchko *et al.* (2009), com 3,8%, mas não ao resultado obtido no laboratório do DCTB-FCT-UNL (0,64%), que também difere do valor de azoto obtido por Azeitona (2012), com 1,55%. Só o valor obtido por Carapinha (2012), com 0,51% de azoto, é que se aproxima do valor de 0,64%. Já o teor de fósforo obtido no presente trabalho ( $843 \mu\text{g P.g}^{-1}$ ) encontra-se muito distante do calculado por Azeitona (2012) ( $3000 \mu\text{g P.g}^{-1}$ ) e por Carapinha (2012) ( $4615 \mu\text{g P.g}^{-1}$ ).

O valor de carbono determinado na caracterização elementar do resíduo de casca de batata (49,4%) (Tabela 3.2) está em concordância com os resultados apresentados por Kryvoruchko *et al.* (2009), com 45,8%, por Azeitona (2012), com 57,6%, e por Carapinha (2012), com 52,9%.

### 3.2 Cargas aplicadas aos digestores anaeróbios

A Figuras 3.1 apresenta as cargas volúmicas médias e os desvios-padrão da CQO total e SV que foram aplicadas nos ensaios do regime mesófilo (EM37/Controlo; EM37/70-1.5; EM37/70-3; EM37/70-6) e nos ensaios do regime termófilo (ET50/Controlo; ET50/70-1.5; ET50/70-3; ET50/70-6). Todos os ensaios foram realizados em triplicado.

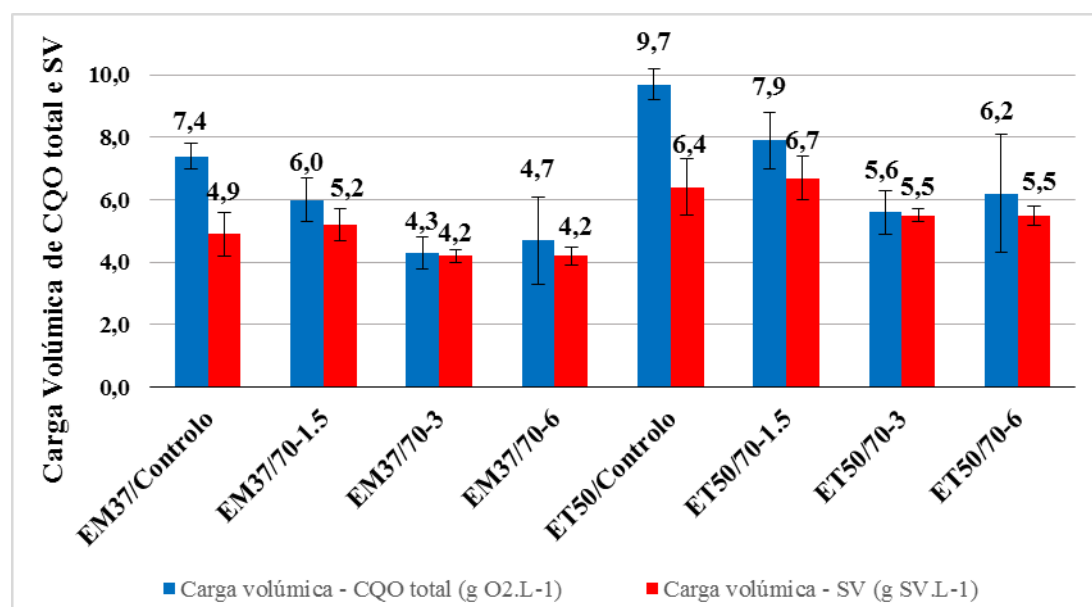


Figura 3.1 - Cargas volúmicas médias e desvios-padrão da CQO total e SV aplicadas nos quatro ensaios da gama mesófila e termófila.

As cargas volúmicas de CQO total e de SV dos ensaios termófilos foram um pouco superiores às mesmas cargas para os ensaios mesófilos, pois o volume do digestor termofílico (2,1 L) é

ligeiramente inferior ao volume do digestor mesofílico (2,75 L) e a massa de resíduo de casca de batata (cerca de 200 g bh) e o volume de água (500 mL), utilizados em cada ensaio de digestão anaeróbia, foram iguais nos dois digestores e em todos os ensaios.

### 3.3 Análise do Funcionamento dos Digestores Anaeróbios Mesofílico e Termofílico

A discussão seguinte de diferentes parâmetros físico-químicos tem como finalidade a análise da eficiência e do comportamento dos dois digestores, ao longo dos vários ensaios efetuados. Será realizada uma comparação, por parâmetro analisado, de todos os ensaios da gama mesófila (EM37/Controlo; EM37/70-1.5; EM37/70-3; EM37/70-6) e termófila (ET50/Controlo; ET50/70-1.5; ET50/70-3; ET50/70-6). Recorda-se que nos ensaios EM37/Controlo e ET50/Controlo, o resíduo de casca de batata não sofreu qualquer tipo de pré-tratamento térmico, tendo sido apenas sujeito ao pré-tratamento mecânico. Todos os ensaios foram realizados em triplicado.

#### 3.3.1 Teores em Sólidos Totais e Voláteis

Nas Figuras 3.2 e 3.3 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão obtidos para os ST e SV, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico, em todos os ensaios realizados.

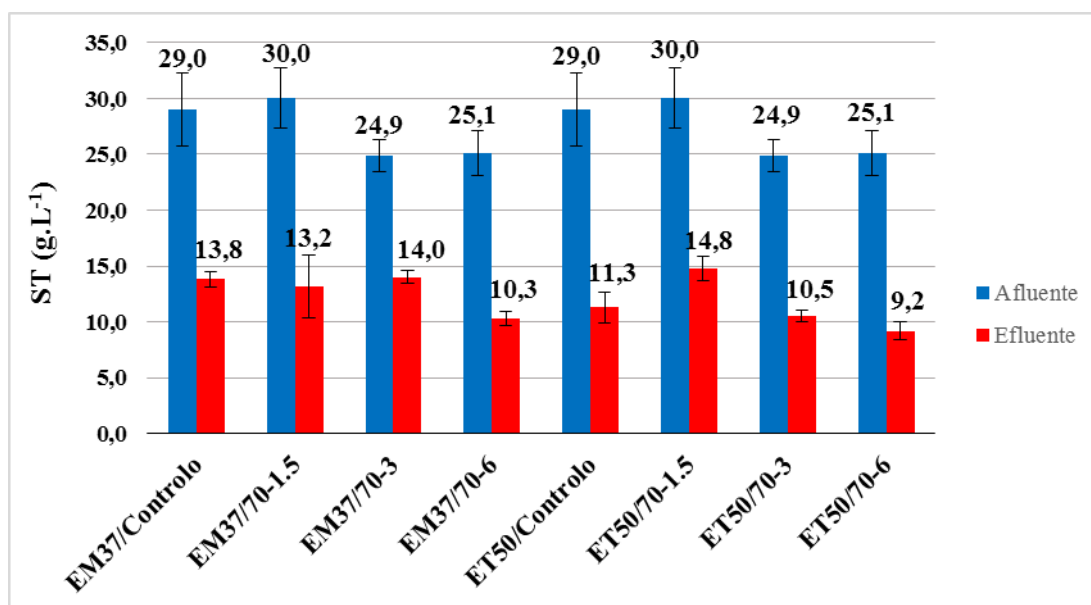


Figura 3.2 - Teores médios e desvios-padrão dos ST, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico para todos os ensaios.



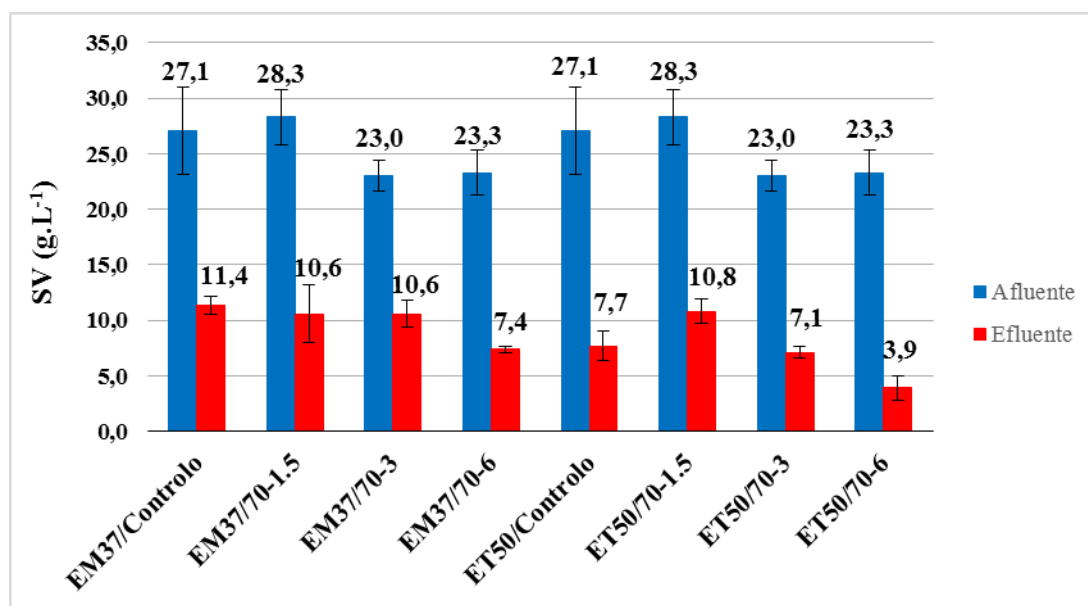


Figura 3.3 - Teores médios e desvios-padrão dos SV, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesófilico e termófilico para todos os ensaios.

Verificou-se a remoção de ST e SV em todos os ensaios de digestão anaeróbia. Os afluentes dos ensaios com pré-tratamentos mais intensivos (pré-aquecidos durante 3h e 6h, a 70°C) apresentaram os menores teores de ST e SV nos efluentes de ambos os digestores.

A Figura 3.4 apresenta as eficiências médias de remoção e os desvios-padrão para os ST e SV, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

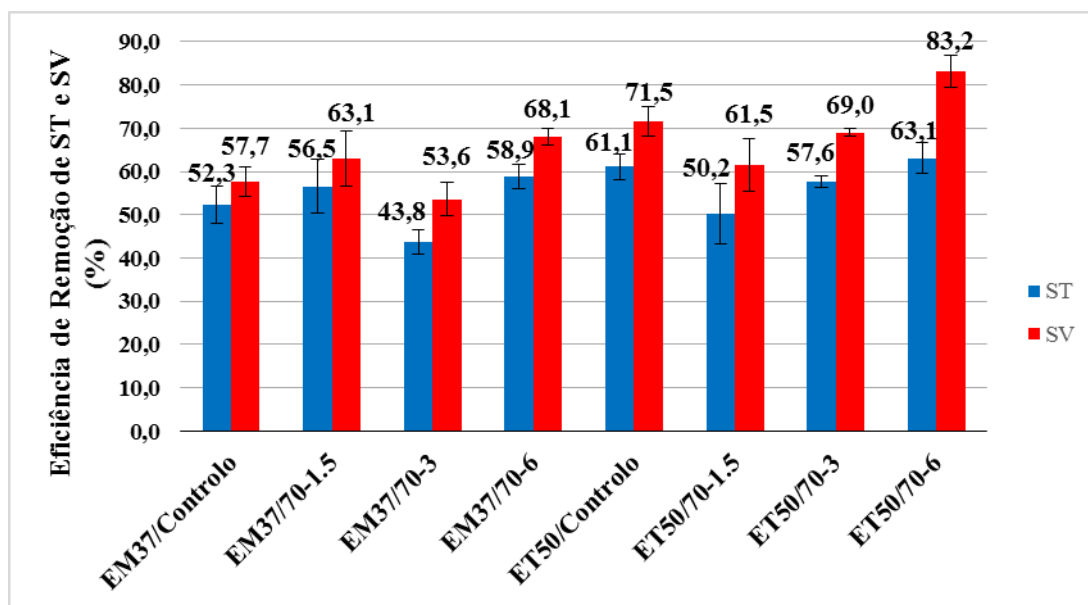


Figura 3.4 - Eficiências médias de remoção e desvios-padrão dos ST e SV para todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

A análise da Figura 3.4 permite concluir que a maior parte dos ensaios do regime termófilo apresentaram maiores eficiências de remoção de ST e SV do que os ensaios do regime mesófilo. A única exceção foi o ensaio ET50/70-1.5, o qual apresentou valores de remoção ligeiramente inferiores ao ensaio EM37/70-1.5.

O ensaio EM37/70-3 (regime mesófilo) e os ensaios ET50/70-1.5 e ET50/70-3 (regime termófilo) não apresentaram eficiências de remoção superiores às que foram obtidas nos respectivos ensaios de controlo.

O ensaio ET50/70-6 foi o que apresentou o valor de eficiência de remoção de SV mais elevado, com 83,2%. Na gama mesófila, o ensaio EM37/70-6 foi que apresentou a eficiência de remoção mais elevada, com 68,1%.

De acordo com os trabalhos de Kim *et al.* (2003) e Bougrier *et al.* (2007), quando um resíduo é submetido a pré-tratamentos térmicos ocorre uma maior remoção de SV, pois a quantidade de matéria orgânica solubilizada é maior e, consequentemente, a sua biodegradação também será superior.

Na dissertação de Carapinha (2012), a percentagem de remoção de SV para o resíduo de casca de batata sem pré-tratamento térmico, em regime mesófilo, foi de 55,0%. Este valor é semelhante ao obtido na presente dissertação (57,7%). Azeitona (2012) relatou, para a gama termófila e com o mesmo tipo de substrato, um valor de eficiência de remoção de SV de 75,4%, que está próximo aos 71,5% do ensaio ET50/Controlo obtido na presente dissertação.

### **3.3.2 CQO total**

Na Figura 3.5 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão obtidos para a CQO total, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico, em todos os ensaios realizados.

Como se pode observar na Figura 3.5, todos os ensaios apresentaram uma redução acentuada da CQO total do afluente para o efluente. Os afluentes dos ensaios onde o resíduo de casca de batata foi submetido a um maior tempo de exposição à temperatura (3h e 6h) apresentaram tendencialmente os menores teores de CQO total.

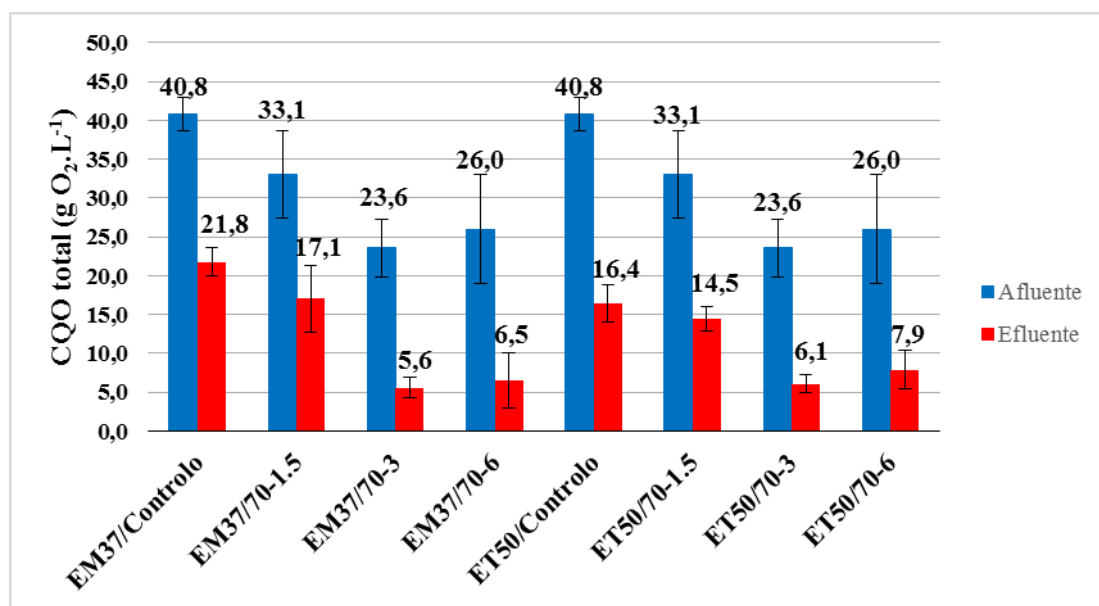


Figura 3.5 - Teores médios e desvios-padrão da CQO total, nos afluentes e efluentes, dos digestores anaeróbios mesófilo e termófilo para todos os ensaios.

A Figura 3.6 apresenta as eficiências médias de remoção e os desvios-padrão para a CQO total, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

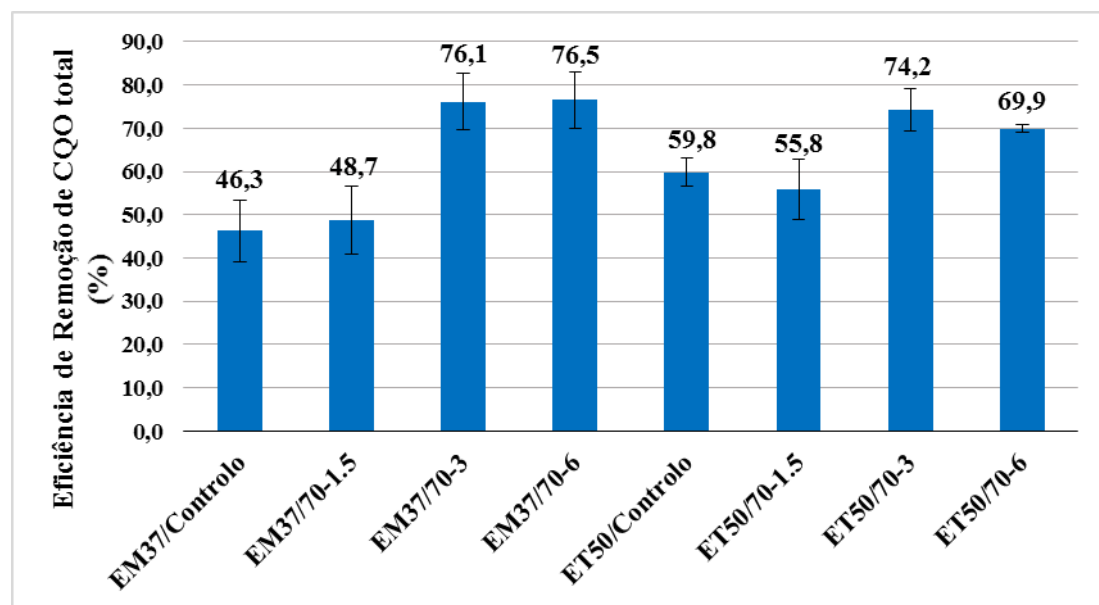


Figura 3.6 - Eficiências médias de remoção e desvios-padrão da CQO total, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

O ensaio ET50/70-1.5 foi o único que apresentou uma percentagem média de remoção de CQO total inferior à que foi registada no ensaio de controlo realizado no mesmo regime (ET50/Controlo) (Figura 3.6). Contudo, há que salientar que o desvio-padrão associado ao ensaio ET50/70-1.5 foi muito elevado e inclui a média e o desvio-padrão do ensaio de controlo.

Deste modo, não é possível afirmar-se que o ensaio ET50/70-1.5 apresentou uma percentagem de remoção de CQO total efetivamente diferente do ensaio de controlo.

Os ensaios ET50/70-3 e EM37/70-6 apresentaram os valores de eficiência de remoção de CQO total mais elevados para os regimes termófilo e mesófilo, com 74,2% e 76,5%, respetivamente.

Os valores da eficiência de remoção de CQO total obtidos por Carapinha (2012) e Azeitona (2012), para o resíduo de casca de batata sem pré-tratamento térmico, relativamente aos regimes mesófilo e termófilo, foram de 50,0% e 57,7%, respetivamente. Estas percentagens revelaram-se próximas dos valores médios dos ensaios EM37/Controlo (46,3%) e ET50/Controlo (59,8%), respetivamente.

### 3.3.3 CBO<sub>5</sub>

Na Figura 3.7 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão obtidos para a CBO<sub>5</sub> nos afluentes de controlo e nos afluentes pré-tratados que foram utilizados para alimentar os digestores anaeróbios mesofílico e termofílico. Não se apresentam as concentrações de CBO<sub>5</sub> nos efluentes dos digestores, dado que este parâmetro apenas foi quantificado nos afluentes, para se avaliar o efeito dos pré-tratamentos no aumento da fração biodegradável do resíduo de casca de batata.

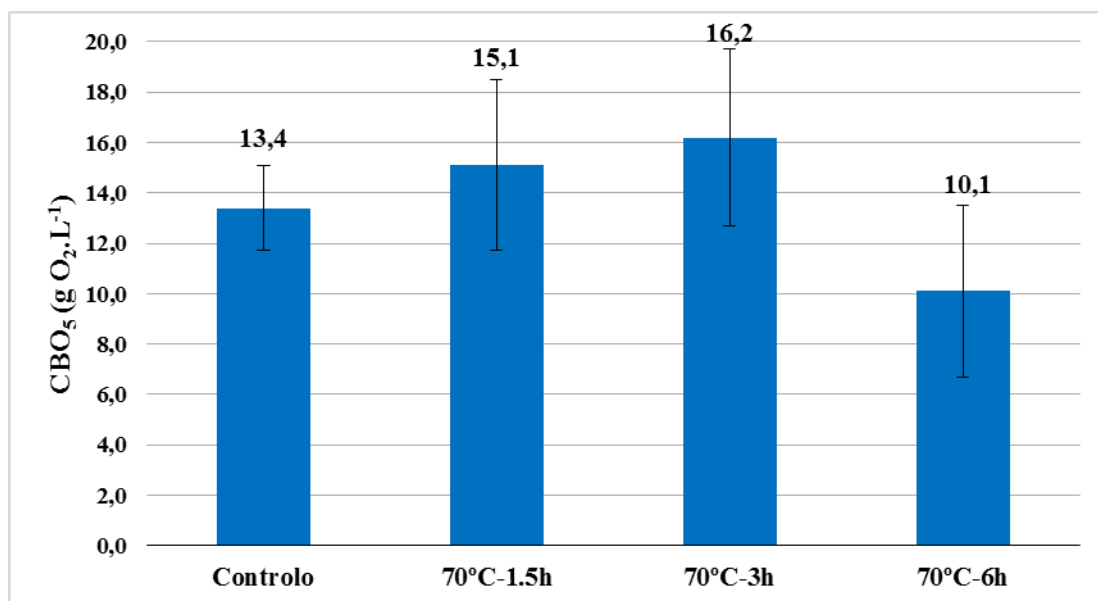


Figura 3.7 - Teores médios e desvios-padrão da CBO<sub>5</sub> nos afluentes de controlo e pré-tratados que foram utilizados para alimentar os digestores anaeróbios mesofílico e termofílico, em todos os ensaios.

O substrato que foi submetido a um tratamento térmico em banho de água termostaticado a 70°C, durante 6 h, apresentou um valor de CBO<sub>5</sub> inferior ao substrato que não sofreu qualquer tipo de pré-aquecimento (controle). A aplicação do pré-tratamento térmico a 70°C, durante 3h, foi o que originou o maior teor médio de CBO<sub>5</sub> (16,2 g O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>).

A Figura 3.8 apresenta os valores da razão CBO<sub>5</sub>/CQO total, na base seca, para os afluentes utilizados na alimentação dos digestores mesofílico e termofílico.

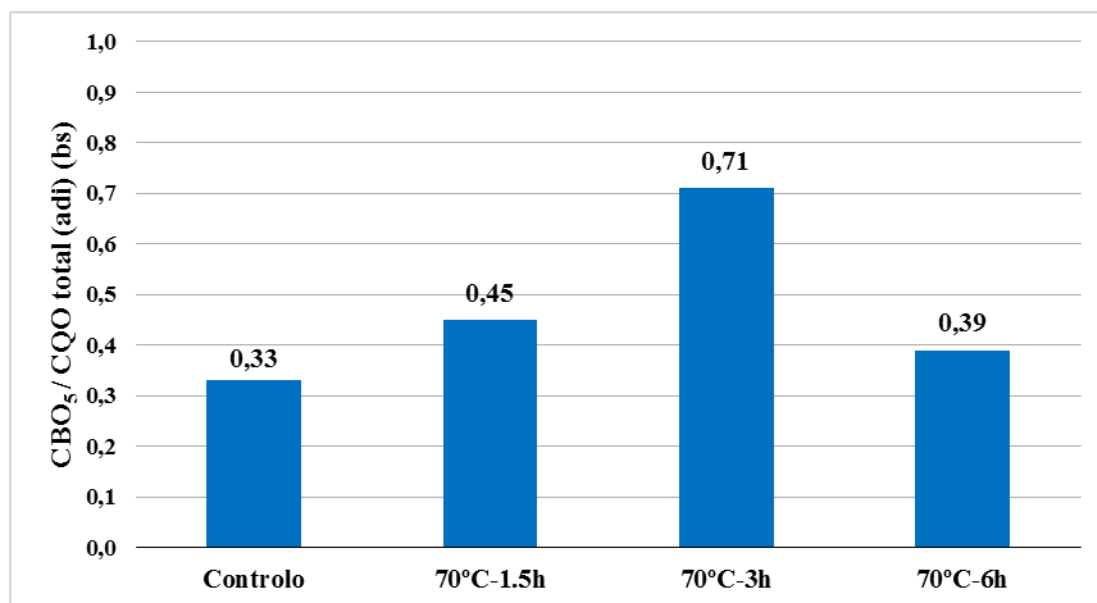


Figura 3.8 - Valores da razão CBO<sub>5</sub>/CQO total, na base seca, para os afluentes utilizados na alimentação dos digestores mesofílico e termofílico.

Para um resíduo ser considerado como biodegradável, a razão CBO<sub>5</sub>/CQO tem que ser igual ou superior a 0,5. Quanto mais próximo estiver esta razão de 1, mais biodegradável será considerado o substrato a utilizar no processo de DA (Deublein & Steinhauser, 2008).

Comparativamente ao resíduo que apenas sofreu trituração prévia (controle), todos os pré-tratamentos térmicos aplicados ao resíduo de casca de batata aumentaram o teor de matéria orgânica disponível aos microrganismos, uma vez que a razão CBO<sub>5</sub>/CQO foi superior ao valor do controle em todos os afluentes que foram submetidos a pré-tratamentos térmicos (Figura 3.8).

Em relação aos afluentes que foram submetidos a pré-tratamentos térmicos, o reduzido valor de 0,39, obtido no pré-tratamento a 70°C durante 6h, faz com que o substrato relativo a este ensaio mais intenso tenha sido o único a ser considerado como dificilmente biodegradável, o que pode ser explicado pela eventual formação de compostos dificilmente biodegradáveis.

O aquecimento a 70°C, durante 3h, revelou-se o mais eficaz no aumento da fração biodegradável disponível para a população bacteriana, dado que apresentou o valor mais elevado da razão CBO<sub>5</sub>/CQO (0,71).

Na dissertação de Carapinha (2012), para o mesmo tipo de resíduo, o valor mais elevado da razão CBO<sub>5</sub>/CQO (0,72), obtido através aplicação do pré-tratamento térmico de autoclavagem a 122°C, durante 20 minutos, com uma pressão “gauge” de 1,2 bar, foi muito semelhante ao obtido na presente dissertação (0,71). Contudo, no trabalho de Azeitona (2012), com o mesmo tipo de substrato, mas com um pré-tratamento térmico de autoclavagem a 122°C, durante 55 minutos, com uma pressão “gauge” de 1,2 bar, o valor mais elevado da razão CBO<sub>5</sub>/CQO (0,87) foi superior ao do presente trabalho (0,71).

O valor da razão CBO<sub>5</sub>/CQO obtido no resíduo sem pré-tratamento térmico (0,33), encontra-se muito próximo dos valores apresentados por Azeitona (2012), com 0,34, e Carapinha (2012), com 0,32, ambos na base seca, para o mesmo tipo de resíduo sem pré-tratamento térmico.

### 3.3.4 Azoto Kjeldahl

Na Figura 3.9 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão obtidos para o Azoto Kjeldahl, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico, em todos os ensaios realizados.

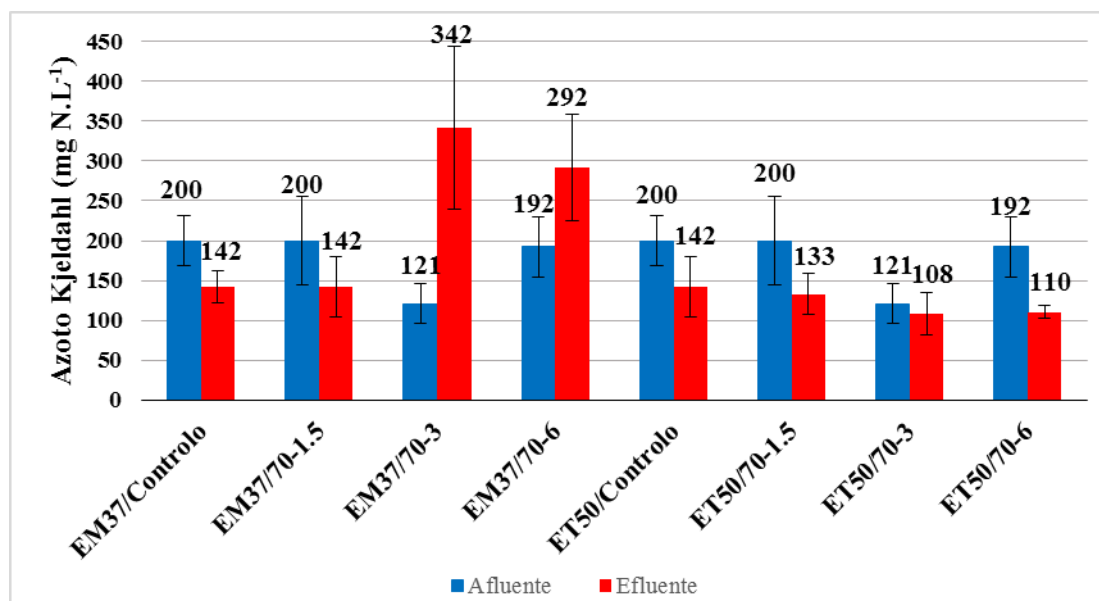


Figura 3.9 - Teores médios e desvios-padrão do Azoto Kjeldahl, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico, em todos os ensaios.

Todos os ensaios da gama termófila, bem como os ensaios da gama mesófila designados por EM37/Controlo e EM37/70-1.5, apresentaram um decréscimo no teor de azoto do afluente para o efluente. Estes resultados indicam a estabilidade existente na população de microrganismos, uma vez que, de acordo com a bibliografia, o teor de azoto presente num sistema anaeróbio deverá manter-se constante, ou sofrer uma redução por emissão de azoto através do biogás e incorporação na biomassa (Deublein & Steinhauser, 2008).

Nos ensaios EM37/70-3 e EM37/70-6, ambos da gama mesófila, ocorreu um aumento da quantidade de azoto do afluente para o efluente. Este aumento do teor de azoto pode ser justificado quer por uma eventual degradação acentuada de proteínas no digestor, quer pela dificuldade de obtenção de amostras homogéneas nos efluentes do digestor mesófilo. Este acontecimento foi também registado na dissertação de Carapinha (2012).

Apesar do teor máximo de azoto pertencer ao ensaio EM37/70-3, com 342 mg N.L<sup>-1</sup>, este manteve-se inferior ao limite de 560 mg N.L<sup>-1</sup>, valor a partir do qual pode ocorrer a inibição das bactérias metanogénicas (Appels *et al.*, 2008).

A Figura 3.10 apresenta as eficiências médias de remoção e os desvios-padrão para o Azoto Kjeldahl, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

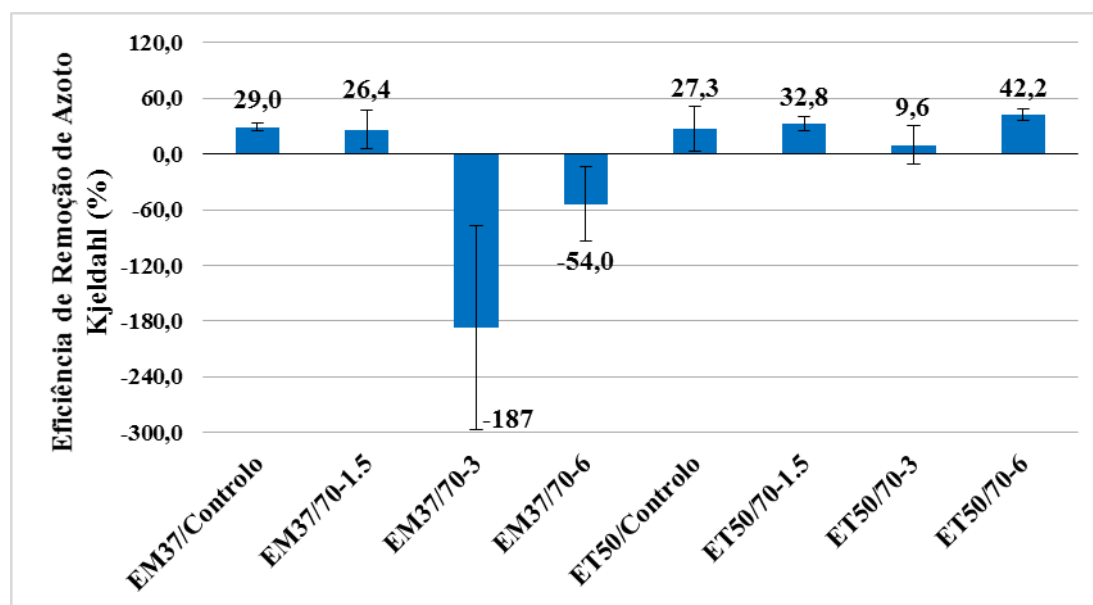


Figura 3.10 - Eficiências médias de remoção e desvios-padrão do Azoto Kjeldahl, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

O ensaio com maior percentagem de remoção de azoto foi o ET50/70.6, com uma eficiência de 42,2%. Em situação inversa ficou o ensaio EM37/70.3, onde ocorreu um aumento de 187% do teor de azoto do afluente para o efluente.

### 3.3.5 Fósforo total

Na Figura 3.11 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão obtidos para o Fósforo total, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico, em todos os ensaios realizados.

De acordo com Deublein & Steinhauser (2008), a quantidade de fósforo na DA deve manter-se constante ou sofrer uma diminuição, pois este nutriente pode ser utilizado pelos microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.

A Figura 3.11 demonstra que ocorreu um aumento do teor de Fósforo total do afluente para o efluente, nomeadamente nos ensaios EM37/70-1.5, EM37/70-3 e ET50/70-1.5. À semelhança do que foi referido anteriormente para o Azoto Kjeldahl, este facto pode-se dever quer à eventual degradação da lama biológica contida nos digestores, quer à dificuldade de obtenção de amostras homogéneas nos efluentes dos digestores. Nos restantes ensaios, a quantidade de fósforo sofreu uma redução do afluente para o efluente.

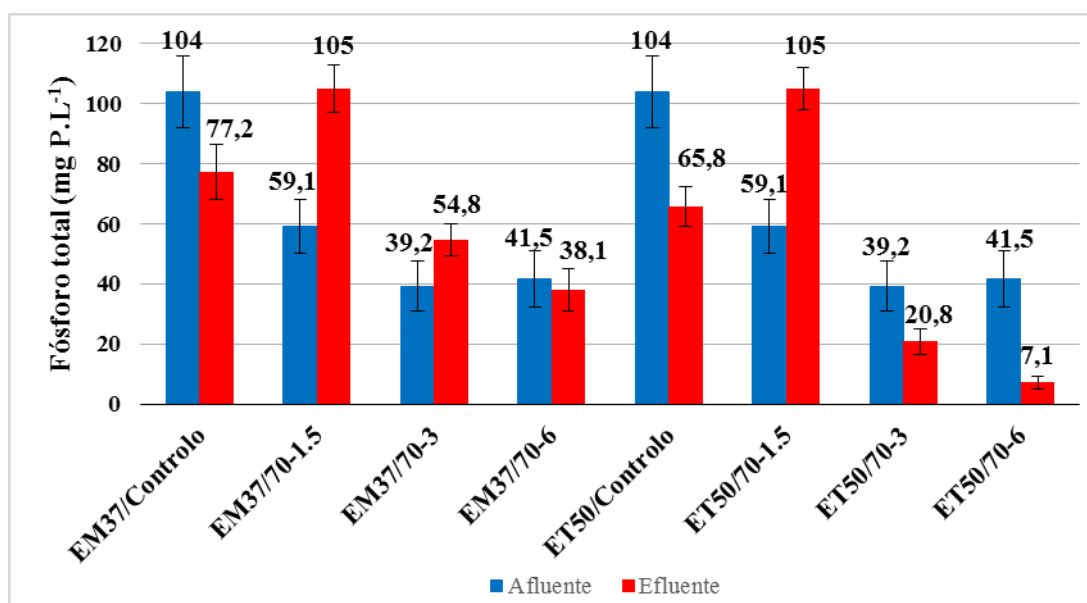


Figura 3.11 - Teores médios e desvios-padrão do Fósforo total, nos afluentes e efluentes dos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico, em todos os ensaios.



A Figura 3.12 apresenta as eficiências médias de remoção e os desvios-padrão para o Fósforo total, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

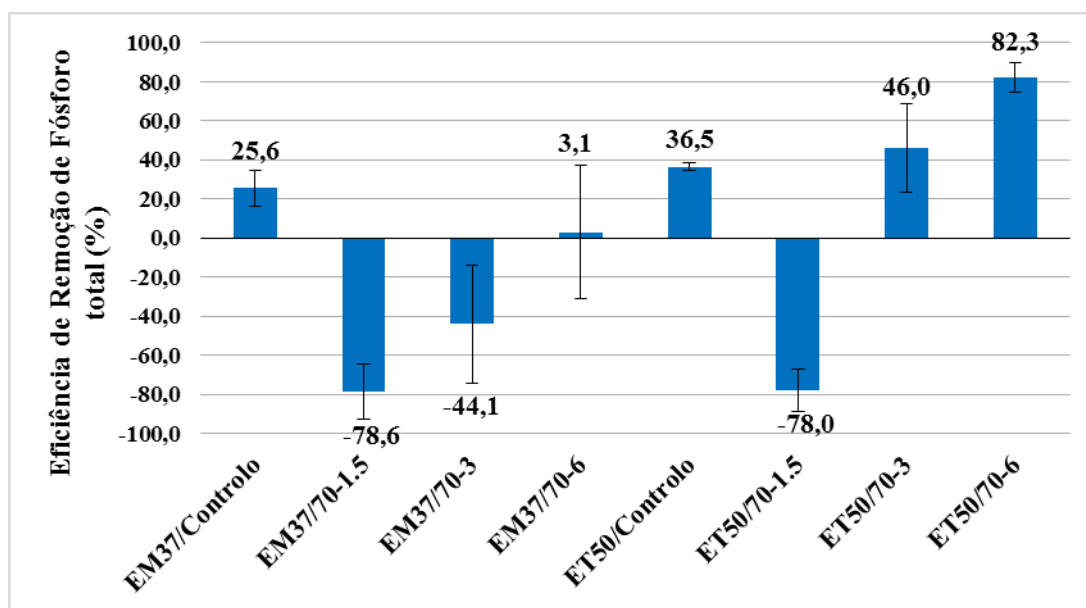


Figura 3.12 - Eficiências médias de remoção e desvios-padrão do Fósforo total, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

O ensaio ET50/70-6 apresentou a eficiência média de remoção de fósforo mais elevada, com 82,3%. Os ensaios que tiveram um maior aumento da concentração de fósforo do afluente para o efluente foram os seguintes: EM37/70-1.5 e ET50/70-1.5. Nestes dois casos verificou-se um aumento de 78,6% e 78,0%, respetivamente.

Embora ensaio EM37/70-6 tivesse apresentado uma eficiência de remoção de fósforo positiva (3,1%), o desvio-padrão associado a este parâmetro apresentou um valor muito elevado, o que leva a concluir que ocorreu neste ensaio uma forte instabilidade na remoção do fósforo.

### 3.3.6 Análise quantitativa e qualitativa do biogás

Na Figura 3.13 apresentam-se as percentagens médias de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> no biogás e os respetivos desvios-padrão, obtidos no sétimo dia de cada ensaio, nos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico.

Em todos os ensaios, a percentagem de O<sub>2</sub> foi sempre de 0% (v/v). Estas condições foram obtidas não apenas no sétimo dia de ensaio, mas também ao longo de todos os ensaios (resultados não apresentados), o que indica que as condições anaeróbias foram estabelecidas e mantidas no decorrer dos mesmos.

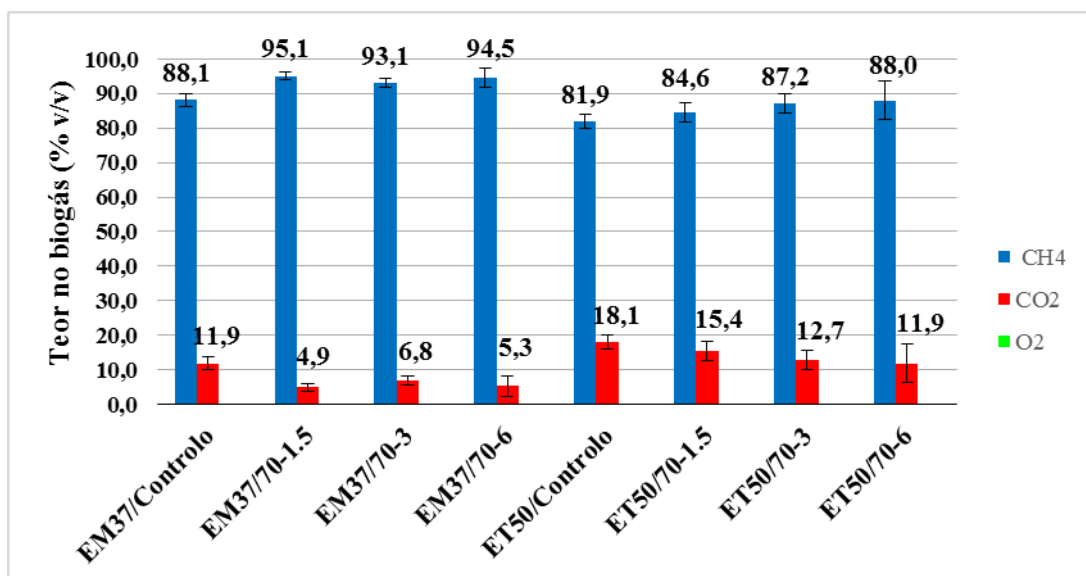


Figura 3.13 - Percentagens médias de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> no biogás e os respetivos desvios-padrão, obtidos ao sétimo dia de cada ensaio, nos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico.

Os ensaios da gama mesófila, relativamente ao sétimo dia, apresentaram teores médios de CH<sub>4</sub> tendencialmente mais elevados do que os ensaios da gama termófila. Todos os ensaios em que os resíduos de casca de batata foram submetidos a um pré-tratamento térmico apresentaram uma percentagem média de CH<sub>4</sub> superior aos ensaios de controlo.

O maior teor de CH<sub>4</sub> e o menor teor de CO<sub>2</sub>, uma vez mais relativamente ao sétimo dia de ensaio, foram obtidos no ensaio EM37/70-1.5, com valores de 95,1% (v/v) e 4,9% (v/v), respetivamente. A situação inversa, isto é com o menor teor de CH<sub>4</sub> e o maior teor de CO<sub>2</sub>, foi registada no ensaio ET50/Controlo, com 81,9% (v/v) de CH<sub>4</sub> e 18,1% (v/v) de CO<sub>2</sub>.

Os teores de CH<sub>4</sub> apresentados na presente dissertação são superiores aos apresentados por Kaparaju & Rintala (2005) e Kryvoruchko *et al.* (2009). Estes autores indicaram teores máximos de metano no biogás de 63% (v/v) e 53,7% (v/v), respetivamente, quando submeteram um resíduo de casca de batata a DA em regime mesófilo.

Carapinha (2012) obteve, através da DA do mesmo tipo de resíduo em regime mesófilo (2012), 88% (v/v) como teor máximo de CH<sub>4</sub> (também ao sétimo dia de ensaio), quando aplicou um pré-tratamento térmico de autoclavagem a 122°C, durante 55 minutos, a uma pressão “gauge” de 1,2 bar. Em comparação com os resultados da presente dissertação, o teor de CH<sub>4</sub> registado por Carapinha (2012) foi inferior.

No trabalho de Azeitona (2012), onde se utilizou o mesmo tipo de substrato previamente submetido a um pré-tratamento térmico de autoclavagem a 122°C, durante 55 minutos, a uma pressão “gauge” de 1,2 bar, mas em regime termófilo, o teor de máximo de CH<sub>4</sub>, obtido ao sétimo dia de ensaio, foi de 90,0% (v/v). Esta autora obteve um teor máximo de CH<sub>4</sub> ligeiramente superior ao do ensaio ET50/70-6 efetuado na presente dissertação, no qual se registou um teor médio de 88,0% (v/v).

A Figura 3.14 apresenta os volumes médios acumulados de biogás e CH<sub>4</sub> e os respetivos desvios-padrão, obtidos nos primeiros sete dias de cada ensaio, nos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico.

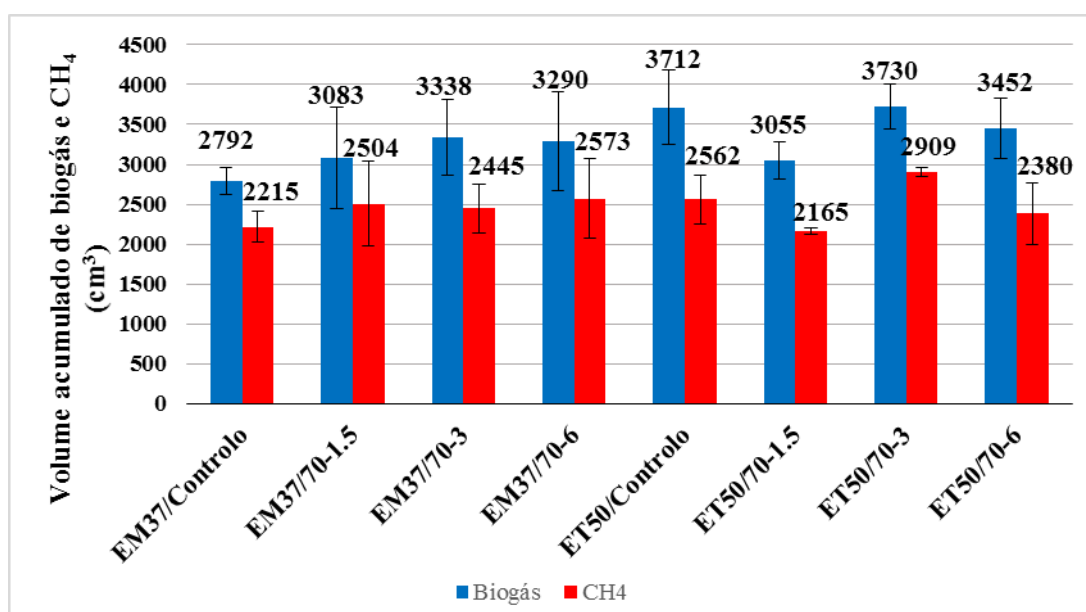


Figura 3.14 - Volumes médios acumulados de biogás e CH<sub>4</sub> e os respetivos desvios-padrão, obtidos ao fim de sete dias de cada ensaio, nos digestores anaeróbios mesofílico e termofílico.

Os ensaios do regime mesófilo, em que o resíduo de casca de batata foi submetido a um pré-tratamento térmico, apresentaram volumes médios de biogás e CH<sub>4</sub> ligeiramente superiores aos do ensaio EM37/Controlo. Na gama termófila, o ensaio de controlo apresentou volumes médios de biogás e CH<sub>4</sub> ligeiramente mais elevados do que os ensaios ET50/70-1.5 e ET50/70-6.

O ensaio ET50/70-3 foi o que apresentou os volumes acumulados médios de biogás e CH<sub>4</sub> mais elevados de todos os ensaios, com 3730 cm<sup>3</sup> de biogás e 2909 cm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>. Em relação à gama mesófila, o ensaio EM37/70-6 apresentou o maior volume acumulado de CH<sub>4</sub>, com 2573 cm<sup>3</sup>. Este valor está muito próximo dos 2504 cm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> do ensaio EM37/70-1.5. Por outro lado, o ensaio ET50/70-1.5 foi o que produziu um menor volume de CH<sub>4</sub>, com apenas 2165 cm<sup>3</sup>.

Em comparação com a bibliografia e relativamente ao mesmo tipo de substrato (resíduo de casca de batata submetido a um pré-tratamento térmico de autoclavagem a 122°C, durante 55 minutos, a uma pressão “gauge” de 1,2 bar), Carapinha (2012) obteve um volume de metano de 2994 cm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>, em regime mesófilo, enquanto que Azeitona (2012) registou um volume médio acumulado de CH<sub>4</sub> de 3467 cm<sup>3</sup> (em regime termófilo), nos primeiros sete dias de ensaio. Estes dois valores são superiores aos do presente trabalho, devido possivelmente ao facto do pré-tratamento de autoclavagem ser mais eficiente na degradação térmica do resíduo de casca de batata do que o pré-aquecimento num banho de água termostaticado.

### 3.3.7 Rendimentos de Produção de Biogás e CH<sub>4</sub> relativamente à CQO total removida

Na Figura 3.15 apresentam-se os rendimentos de produção médios de biogás e CH<sub>4</sub> e os respetivos desvios-padrão, relativamente à CQO total removida, para todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

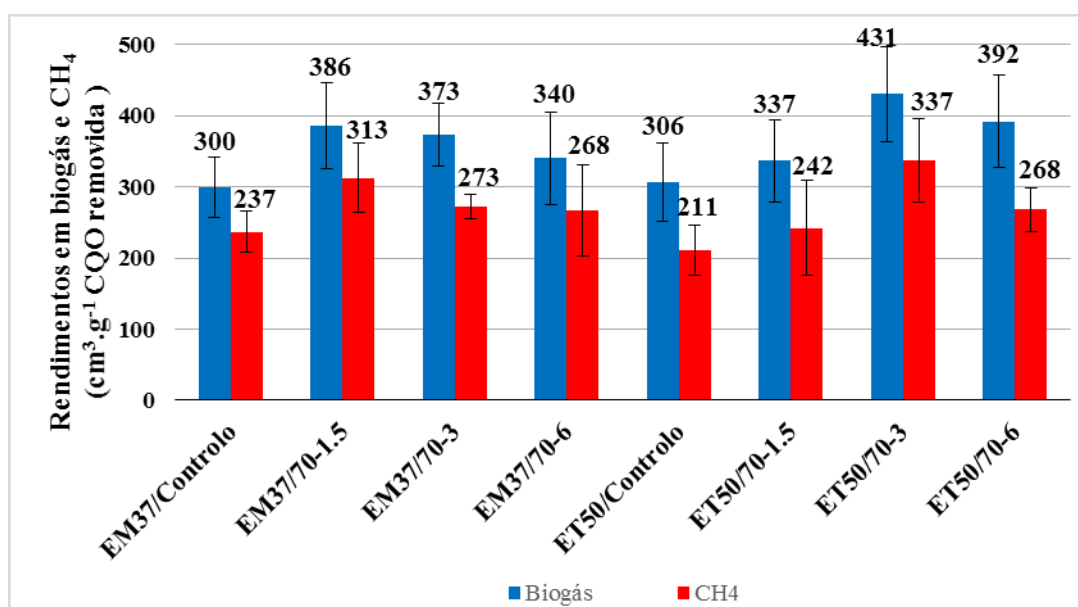


Figura 3.15 - Rendimentos de produção médios de biogás e CH<sub>4</sub> e os respetivos desvios-padrão, relativamente à CQO total removida, para todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

O ensaio EM37/70-1.5 foi o que apresentou o maior valor médio do rendimento de produção de biogás na gama mesófila (386 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida), seguido do ensaio EM37/70-3 (373 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida) e do ensaio EM37/70-6 (340 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida). O valor mais baixo foi registado no ensaio EM37/Controlo (300 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida).

O ensaio EM37/70-1.5 apresentou um aumento do rendimento de produção de biogás, em termos de CQO total removida, de 28,7%, comparativamente ao ensaio de controlo. Para o

mesmo parâmetro, os ensaios EM37/70-3 e EM37/70-6 apresentaram aumentos de 24,3% e 13,3%, respetivamente, em relação ao ensaio sem pré-tratamento térmico.

No que concerne ao rendimento de produção de metano na gama mesófila, com base na CQO total removida, o ensaio EM37/70-1.5 apresentou o maior valor, com  $313 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida, seguido do ensaio EM37/70-3, com  $273 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida e do ensaio EM37/70-6, com  $268 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida. O ensaio EM37/Controlo teve associado o menor valor do rendimento de produção de metano, com  $237 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida.

Assim sendo, pode-se concluir que todos os ensaios em que o resíduo de casca de batata foi submetido a um pré-tratamento apresentaram um aumento do rendimento de produção de metano, com base na CQO total removida, comparativamente ao ensaio de controlo (EM37/Controlo). No ensaio EM37/70-1.5, o acréscimo do rendimento de metano foi de 32,1%, enquanto que nos ensaios EM37/70-3 e EM37/70-6, os acréscimos foram de 15,2% e 13,1%, respetivamente.

Relativamente ao rendimento de produção de biogás para a gama termófila (Figura 3.15), em termos de CQO total removida, o ensaio ET50/70-3 foi o que apresentou o maior valor ( $431 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida), seguido do ensaio ET50/70-6 ( $392 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida) e do ensaio ET50/70-1.5 ( $337 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida). O valor mais baixo foi obtido no ensaio ET50/Controlo ( $306 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida).

O ensaio ET50/70-3 apresentou um aumento no rendimento de produção de biogás, em termos de CQO total removida, de 40,8%, comparativamente ao ensaio de controlo. Para o mesmo parâmetro, os ensaios ET50/70-6 e ET50/70-1.5 apresentaram um acréscimo de 28,1% e 10,1%, respetivamente, em relação ao ensaio sem pré-tratamento térmico.

No que concerne aos rendimentos de produção de metano na gama termófila, com base na CQO total removida, foi no ensaio ET50/70-3 que se obteve o valor mais elevado, com  $337 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida, seguido do ensaio ET50/70-6, com  $268 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida, e do ensaio ET50/70-1.5, com  $242 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida. O ensaio ET50/Controlo apresentou o menor valor de todos os ensaios, com  $211 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  CQO total removida.

Todos os ensaios da gama termófila, que foram submetidos a um pré-tratamento térmico, apresentaram um aumento do rendimento de produção de metano, com base na CQO total removida, comparativamente ao ensaio sem pré-tratamento térmico. No ensaio ET50/70-3, o

aumento foi de 59,7%, enquanto nos ensaios ET50/70-6 e ET50/70-1.5, os aumentos foram de 27,0% e 14,7%, respetivamente.

Com base na análise efetuada pode-se concluir que a aplicação dos pré-tratamentos térmicos contribuíram para o aumento dos rendimentos de biogás e CH<sub>4</sub>, com base na CQO total removida, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo, comparativamente aos respetivos ensaios de controlo. O ensaio ET50/70-3 foi o que apresentou os rendimentos de produção de biogás e CH<sub>4</sub> mais elevados, com 431 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida e 337 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida, respetivamente. Para o regime mesófilo, o ensaio EM37/70-1.5 foi o que apresentou os melhores resultados, com 386 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida para o biogás e 313 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida para o CH<sub>4</sub>.

A Tabela 3.3 compara os melhores resultados para os rendimentos de produção de CH<sub>4</sub>, obtidos na presente dissertação, relativamente à CQO total removida, em regime mesófilo e termófilo, com os melhores resultados apresentados por Azeitona (2012), Carapinha (2012) e Parawira *et al.* (2008).

Tabela 3.3 - Comparação dos resultados para os rendimentos máximos de CH<sub>4</sub>, relativamente à CQO total removida, em regime mesófilo e termófilo, com dissertações anteriores.

<b>Autores</b>	<b>Regime</b>	<b>Resíduo</b>	<b>Pré-tratamento</b>	<b>Rendimentos em CH<sub>4</sub> (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO removida)</b>
<b>Presente dissertação</b>	Mesófilo	Casca de batata	Banho de água termostatizado a 70°C, durante 90 minutos	313
<b>Carapinha (2012)</b>	Mesófilo	Casca de batata	Autoclavagem a 122°C, durante 35 minutos, com uma pressão “gauge” de 1,2 bar	357
<b>Presente dissertação</b>	Termófilo	Casca de batata	Banho de água termostatizado a 70°C, durante 180 minutos	337
<b>Azeitona (2012)</b>	Termófilo	Casca de batata	Autoclavagem a 122°C, durante 20 minutos, com uma pressão “gauge” de 1,2 bar	524
<b>Parawira <i>et al.</i> (2008)</b>	Termófilo	Resíduos sólidos de batata	Sem pré-tratamento térmico mas com pré-tratamento mecânico	310

Nas dissertações de Carapinha (2012) e Azeitona (2012), os rendimentos máximos de CH<sub>4</sub>, obtidos em regime mesófilo e termófilo, foram de 357 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida e 524 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida, respetivamente (Tabela 3.3). Ambos os autores submeteram o resíduo de casca de batata a um pré-tratamento de autoclavagem a 122°C, a uma pressão “gauge” de 1,2 bar, durante 35 e 20 minutos, respetivamente. Estes valores são superiores aos máximos obtidos na presente dissertação, através dos ensaios EM37/70-1.5 e ET50/70-3. Pode-se assim concluir que o pré-tratamento térmico aplicado através de banho de água termostatizado terá sido menos eficiente no incremento dos rendimentos de biogás e metano do que o pré-tratamento térmico aplicado através de autoclave. A diferença nos resultados obtidos pode-se dever ao facto de a autoclavagem originar lise celular numa maior quantidade de substrato orgânico e consequentemente uma maior dissolução de material biodegradável.

No estudo de Parawira *et al.* (2008), realizado em dois-estágios, com condições termofílicas, foi estudado o tratamento de resíduos sólidos de batata, de modo a determinar-se o rendimento ótimo de produção de metano. Obteve-se um rendimento máximo de metano de 310 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO removido, que é um pouco inferior ao rendimento obtido no ensaio ET50/70-3, com 337 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO removido.

### 3.3.8 Rendimentos de Produção de Biogás e CH<sub>4</sub> relativamente aos SV removidos

A Figura 3.16 apresenta os rendimentos de produção médios de biogás e CH<sub>4</sub> e os respetivos desvios-padrão, relativamente aos SV removidos, para todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

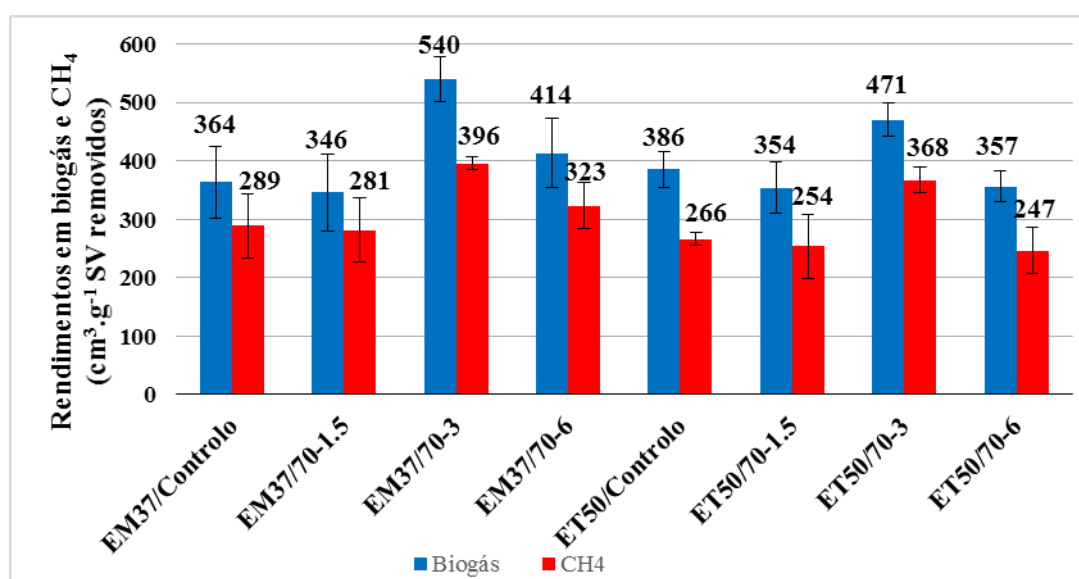


Figura 3.16 - Rendimentos de produção médios de biogás e CH<sub>4</sub> e os respetivos desvios-padrão, relativamente aos SV removidos, para todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo.

No que diz respeito aos rendimentos de produção de biogás para a gama mesófila, em termos de SV removidos, o ensaio EM37/70-3 alcançou o valor mais elevado, com  $540 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos. O segundo valor mais elevado foi registado no ensaio EM37/70-6 ( $414 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos), seguido do ensaio EM37/Controlo ( $364 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos) e do ensaio EM37/70-1.5 ( $346 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos).

Os ensaios EM37/70-3 e EM37/70-6 apresentaram incrementos do rendimento de produção de biogás, relativamente aos SV removidos, de 48,4% e 13,7%, respetivamente, comparativamente ao ensaio sem pré-tratamento térmico. O ensaio EM37/70-1.5 apresentou um decréscimo de 4,9% deste mesmo parâmetro comparativamente ao ensaio de controlo.

No que diz respeito ao rendimento de produção de metano, para o regime mesófilo, em relação aos SV removidos, os resultados mais elevados foram obtidos nos ensaios EM37/70-3 e EM37/70-6, com  $396 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos e  $323 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos, respetivamente. Por outro lado, os menores resultados foram obtidos nos ensaios EM37/Controlo e EM37/70-1.5, com  $289 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos e  $281 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos, respetivamente.

Verificaram-se aumentos do rendimento de produção de metano, em relação aos SV removidos, de 37,0%, no ensaio EM37/70-3, e de 11,8%, no ensaio EM37/70-6, comparativamente ao ensaio de controlo. Já o ensaio EM37/70-1.5 sofreu uma redução de 2,8% em relação ao ensaio sem pré-tratamento térmico.

No que concerne ao rendimento de produção de biogás na gama termófila, em termos de SV removidos, o ensaio ET50/70-3 apresentou o valor mais elevado, com  $471 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos. No ensaio ET50/Controlo registou-se um valor de  $386 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos, seguido dos ensaios ET50/70-6 ( $357 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos) e ET50/70-1.5 ( $354 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos), que apresentaram valores muito idênticos. Assim sendo, obteve-se um acréscimo de 22,0% do rendimento de produção de biogás (SV removidos) no ensaio ET50/70-3 comparativamente ao ensaio de controlo, enquanto que nos ensaios ET50/70-6 e ET50/70-1.5 obteve-se um decréscimo de 7,5% e 8,3%, respetivamente.

Da análise do rendimento de produção de metano para o regime termófilo, em relação aos SV removidos, conclui-se que os resultados mais elevados foram obtidos nos ensaios ET50/70-3 e ET50/Controlo, com  $368 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos e  $266 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos, respetivamente. Por outro lado, os menores resultados foram obtidos nos ensaios ET50/70-1.5 e ET50/70-6, com  $254 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos e  $247 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  SV removidos, respetivamente.



Verificou-se um aumento de 38,3% do rendimento de produção de metano, em relação aos SV removidos, no ensaio ET50/70-3, comparativamente ao ensaio de controlo. Já os ensaios ET50/70-1.5 e ET50/70-6 sofreram uma redução de 4,5% e 7,1%, respetivamente, em relação ao ensaio sem pré-tratamento térmico.

Em suma, os ensaios do regime mesófilo tiveram melhores rendimentos de produção de CH<sub>4</sub>, em termos de SV removidos, comparativamente ao mesmo tipo de ensaios do regime termófilo. Nos ensaios EM37/70-1.5, ET50/70-1.5 e ET50/70-6, a aplicação dos pré-tratamentos térmicos ao resíduo de casca de batata não fez aumentar os rendimentos de biogás e CH<sub>4</sub>, com base nos SV removidos, relativamente aos respetivos ensaios de controlo. O ensaio EM37/70-3 foi o que apresentou os melhores rendimentos de produção de biogás e CH<sub>4</sub>, com 540 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos e 396 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos, respetivamente. Para o regime termófilo, o ensaio ET50/70-3 foi o mais vantajoso de todos, com 471 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos para o biogás e 368 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos para o CH<sub>4</sub>.

A Tabela 3.4 compara os melhores resultados para os rendimentos de produção de CH<sub>4</sub>, obtidos na presente dissertação, relativamente aos SV removidos, em regime mesófilo e termófilo, com os melhores resultados apresentados por Azeitona (2012), Carapinha (2012), Kaparaju & Rintala (2005) e Kryvoruchko *et al* (2009).

Nas dissertações de Carapinha (2012) e Azeitona (2012), os rendimentos máximos de CH<sub>4</sub>, relativamente aos SV removidos, obtidos em regime mesófilo e termófilo, foram de 571 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos e 470 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos, respetivamente (Tabela 3.4). Ambos os autores submeteram o resíduo de casca de batata a um pré-tratamento de autoclavagem a 122°C, com uma pressão “gauge” de 1,2 bar, durante 35 e 55 minutos, respetivamente. Estes valores são um pouco superiores aos máximos obtidos na presente dissertação, através dos ensaios EM37/70-3 e ET50/70-3. Mais uma vez, o pré-tratamento térmico com autoclavagem parece ter sido mais eficiente na solubilização de substratos orgânicos a partir do resíduo de casca de batata do que o pré-tratamento térmico num banho termostaticado, à pressão atmosférica.

Utilizando o resíduo de casca de batata como substrato na DA mesófila, Kaparaju & Rintala (2005) e Kryvoruchko *et al* (2009) obtiveram rendimentos de metano de 330 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos e 377 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos, respetivamente. Estes valores foram ligeiramente inferiores ao do ensaio EM37/70-3, que apresentou um rendimento de metano de 396 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos.

Tabela 3.4 - Comparação dos resultados para os rendimentos máximos de CH<sub>4</sub>, relativamente aos SV removidos, em regime mesófilo e termófilo, com dissertações anteriores sobre o mesmo tipo de resíduo.

<b>Autores</b>	<b>Regime</b>	<b>Pré-tratamento</b>	<b>Rendimentos em CH<sub>4</sub> (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos)</b>
<b>Presente dissertação</b>	Mesófilo	Banho de água termostatizado a 70°C, durante 180 minutos	396
<b>Carapinha (2012)</b>	Mesófilo	Autoclavagem a 122°C, durante 35 minutos, com uma pressão “gauge” de 1,2 bar	571
<b>Kaparaçu &amp; Rintala (2005)</b>	Mesófilo	Sem pré-tratamento térmico	330
<b>Kryvoruchko et al (2009)</b>	Mesófilo	Sem pré-tratamento térmico	377
<b>Presente dissertação</b>	Termófilo	Banho de água termostatizado a 70°C, durante 180 minutos	368
<b>Azeitona (2012)</b>	Termófilo	Autoclavagem a 122°C, durante 55 minutos, com uma pressão “gauge” de 1,2 bar	470

De uma forma geral e tendo apenas em consideração os dados experimentais obtidos na presente dissertação, o pré-aquecimento a 70°C durante 3 h, revelou-se como o mais eficaz, quer no digestor mesófilo, quer no digestor termófilo. Foi com a aplicação deste pré-tratamento, inclusive, que o substrato apresentou maior teor de matéria orgânica passível de ser biodegradada pelos microrganismos (Figura 3.8) e isso refletiu-se nos rendimentos de produção de biogás e de metano.

O tempo de aquecimento de 1,5 h, à temperatura de 70°C, não possibilitou a solubilização da matéria orgânica contida no resíduo de casca de batata com igual extensão à que foi obtida com o tempo de aquecimento de 3 h. A reduzida biodegradabilidade foi verificada para os dois processos de DA (mesófila e termófila), o que comprova que a aplicação deste pré-tratamento (70°C, durante 1,5 h) não é tão eficiente como a aplicação do pré-tratamento a 70°C, durante 3 h.

O pré-tratamento térmico mais longo aplicado ao substrato teve a duração de 6 h e revelou-se menos eficaz do que o tratamento de 3 h, tanto no digestor mesófilo como no digestor termófilo.

Neste caso, o aumento do tempo de aquecimento não significou o aumento dos rendimentos de produção de biogás e de metano.

Sendo assim, pode concluir-se que a duração de um pré-tratamento térmico a 70°C num banho de água termostaticado, sobre um resíduo de casca de batata que vai sofrer DA em regime mesófilo e termófilo, não deve ser nem inferior a 1,5 h nem superior a 6 h. O tempo de duração considerado ótimo para a maximização da produção de biogás e de metano está compreendido neste intervalo.

De recordar que os gastos energéticos do digestor termófilo, que opera a 50°C, são sempre maiores do que os gastos energéticos do digestor mesófilo, que opera a 37°C. Quando se pretendem comparar duas gamas de temperaturas diferentes, na DA, não se pode apenas contabilizar os resultados dos rendimentos de produção. É igualmente importante efetuar o balanço dos gastos energéticos associados. Esta análise será realizada num trabalho posterior à presente dissertação.



## 4. CONCLUSÕES

A caracterização do resíduo de casca de batata permitiu concluir que este apresenta um elevado teor de humidade, com um valor de 87,8% (m/m bh), sendo os restantes 12,2% (m/m bh) constituídos por ST. Dos 12,2% de ST, 11,2% (m/m bh) correspondiam a SV e os restantes 0,99% (m/m bh) a SF.

Em relação ao valor médio da CQO total e da CBO<sub>5</sub> do resíduo, este apresentou valores de 1565 g O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> bs e de 11,2 g O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> bs, respetivamente. Apesar do resíduo de casca de batata ter apresentado um elevado teor em matéria orgânica, nem toda esta matéria estava acessível para ser degradada pelos microrganismos, uma vez que a razão CBO<sub>5</sub>/CQO total apresentava um valor muito reduzido de 0,007. Este valor indicava assim que o resíduo de casca de batata era dificilmente biodegradável.

Todos os pré-tratamentos térmicos aplicados ao resíduo de casca de batata aumentaram o teor de matéria orgânica disponível aos microrganismos, uma vez que os valores da razão CBO<sub>5</sub>/CQO foram superiores ao valor do resíduo que apenas sofreu trituração prévia (controlo). O aquecimento a 70°C, durante 3h, revelou-se o mais eficaz no aumento da fração biodegradável disponível para a população bacteriana, dado que apresentou o valor mais elevado da razão CBO<sub>5</sub>/CQO (0,71). O reduzido valor de 0,39, obtido no pré-tratamento a 70°C durante 6h, faz com que o substrato relativo a este ensaio tenha sido o único a ser considerado como dificilmente biodegradável.

Relativamente às eficiências de remoção de SV nos ensaios de DA, o ensaio ET50/70-6 foi o que apresentou o valor mais elevado, com 83,2%, enquanto que, na gama mesófila, o ensaio EM37/70-6 foi o que apresentou o valor mais elevado, com uma remoção de 68,1%.

No que diz respeito às eficiências de remoção de CQO total, os ensaios ET50/70-3 e EM37/70-6 apresentaram os valores mais elevados para os regimes termófilo e mesófilo, com 74,2% e 76,5%, respetivamente. O ensaio ET50/70-1.5 foi o único que apresentou uma percentagem média de remoção de CQO total inferior à que foi registada no ensaio de controlo realizado no mesmo regime (ET50/Controlo).

No que diz respeito aos volumes acumulados médios de biogás e CH<sub>4</sub>, o ensaio ET50/70-3 foi o que apresentou os valores mais elevados de todos os ensaios, com 3730 cm<sup>3</sup> de biogás e 2909 cm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>, o que correspondeu a um incremento de 0,48% e 13,5%, respetivamente, em relação ao ensaio de controlo. Em relação à gama mesófila, o ensaio EM37/70-3 apresentou o

maior volume acumulado de biogás, com 3338 cm<sup>3</sup>, enquanto que o ensaio EM37/70-6 apresentou o maior volume acumulado de CH<sub>4</sub>, com 2573 cm<sup>3</sup>, o que correspondeu a um aumento de 19,6% e 16,2%, respetivamente, comparativamente ao ensaio de controlo.

A aplicação dos pré-tratamentos térmicos contribuíram para o aumento dos rendimentos de biogás e CH<sub>4</sub>, com base na CQO total removida, em todos os ensaios dos regimes mesófilo e termófilo, comparativamente aos respetivos ensaios de controlo. O ensaio ET50/70-3 foi o que apresentou os rendimentos de produção de biogás e CH<sub>4</sub> mais elevados, com 431 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida e 337 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida, respetivamente. Para o regime mesófilo, o ensaio EM37/70-1.5 foi o que apresentou os melhores resultados, com 386 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida para o biogás e 313 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> CQO total removida para o CH<sub>4</sub>.

Relativamente aos SV, o ensaio EM37/70-3 foi o que apresentou os melhores rendimentos de produção de biogás e CH<sub>4</sub>, com 540 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos e 396 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos, respetivamente. Em comparação ao ensaio de controlo, o ensaio EM37/70-3 obteve um incremento de 48,4% para o biogás e 37,0% para o CH<sub>4</sub>. Para o regime termófilo, o ensaio ET50/70-3 foi o mais vantajoso de todos, com 471 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos para o biogás e 368 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> SV removidos para o CH<sub>4</sub>, o que correspondeu a um aumento de 22,0% e 38,3%, respetivamente, em relação ao ensaio de controlo.

De uma forma geral, o pré-aquecimento a 70°C durante 3 h, revelou-se como o mais eficaz, quer no digestor mesófilo, quer no digestor termófilo. O tempo de aquecimento de 1,5 h, à temperatura de 70°C, não possibilitou a solubilização da matéria orgânica contida no resíduo de casca de batata com igual extensão à que foi obtida com o tempo de aquecimento de 3 h. O pré-tratamento térmico mais longo aplicado ao substrato teve a duração de 6 h e revelou-se menos eficaz do que o tratamento de 3 h. Neste caso, o aumento do tempo de aquecimento não significou o aumento dos rendimentos de produção de biogás e de metano.

## 5. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

Ao longo da realização da presente dissertação surgiram algumas ideias que poderão ser estudadas em trabalhos futuros, de forma a obter-se melhores resultados na produção de biogás e metano por DA de resíduos de casca de batata:

- Será útil o estudo de diferentes temperaturas e tempos de aquecimento em banho de água termostatizado, e também a aplicação de outros pré-tratamentos térmicos, tais como a “explosão por vapor” e o aquecimento por micro-ondas.
- Considera-se pertinente a combinação com outros tipos de pré-tratamentos, tais como os pré-tratamentos químicos (termoquímicos) e/ou enzimáticos, fazendo variar em simultâneo a temperatura e os tempos de aquecimento.
- Seria também interessante variar a concentração do substrato utilizado, ou realizar a codigestão do resíduo de casca de batata com outro resíduo facilmente biodegradável, de modo a perceber-se qual a influência causada pela mistura de dois substratos diferentes durante o processo de DA.
- Sugere-se um estudo sobre os gastos energéticos associados aos diferentes regimes de temperatura da DA (mesófilo e termófilo), com o intuito de se perceber qual dos regimes é mais favorável, quer a nível de produção de biogás, quer a nível de energia despendida.





## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbasi, T., Tauseef, S., Abbasi, S. (2012) Anaerobic digestion for global warming control and energy generation-An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3228-3242.
- Alastair, J. Ward., Phil, J. Hobbs., Peter, J. Holliman., David, L. Jones. (2008) Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, 99, 7928-7940.
- APHA, AWWA & WEF – Method 2540 E – Fixed and Volatile Solids Ignited at 550 °C, Standard Methods for the examination of water and wastewater. Washington, 20<sup>th</sup> edition, 1999.
- APHA, AWWA & WEF – Method 5210 D – Respirometric Method, Standard Methods for the examination of water and wastewater. Washington, 20<sup>th</sup> edition, 1999.
- APHA, AWWA & WEF – Method 5220 B – Chemical Oxygen Demand, “Open Reflux Method”, Standard Methods for the examination of water and wastewater. Washington, 20<sup>th</sup> edition, 1999.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J., Dewil, R. (2008) Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 755-781.
- Azeitona, D. (2012) *Efeito de pré-tratamentos térmicos na digestão anaeróbia termófila de resíduos de casca de batata*. Dissertação de mestrado, Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar, FCT-UNL, Monte de Caparica, 122 pp.
- Bayr, S., Kaparaju, P., Rintala, J. (2013) Screening pretreatment methods to enhance thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater treatment secondary sludge. *Chemical Engineering Journal*, 223, 479-486.
- Bond, T., Templeton, M. (2011) History and future of domestic biogas plants in the developing world. *Energy for Sustainable Development*, 15, 347-354.
- Bougrier, C., Degenes, J., Carrère, H. (2007) Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 34, 20-27.
- Budzianowski, W. (2012) Sustainable biogas energy in Poland: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 342-349.
- Carapinha, L. (2012) *Efeito de alguns pré-tratamentos na digestão anaeróbia mesofílica de resíduos de casca de batata*. Dissertação de mestrado, Mestrado em Energias Renováveis- Conversão Elétrica e Utilização Sustentáveis, FCT-UNL, Monte de Caparica, 70 pp.
- Carlsson, M., Lagerkvist, A., Morgan-Sagastume, F. (2012) The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Management*, 32, 1634-1650.
- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D., Delgenès, J., Steyer, J., Ferrer, I. (2010) Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 1-15.
- Chen, Y., Cheng, J., Creamer, K. (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99, 4044-4064.

Deublein, D., Steinhauser, A. (2008) *Biogas from Waste and Renewable Resources-An Introduction*. Wiley-VCH, Germany, 90 pp.

Fang, C., Boe, K., Angelidaki, I. (2011) Biogas production from potato-juice, a by-product from potato-starch processing, in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB) reactors. *Bioresource Technology*, 102, 5734-5741.

Ganidi, N., Tyrrel, S., Cartmell, E. (2009) Anaerobic digestion foaming causes-A review. *Bioresource Technology*, 100, 5546-5554.

Gupta, P., Singh, R., Sachan, A., Vidyarthi, A., Gupta, A. (2012) A re-appraisal on intensification of biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 4908-4916.

Hendriks, A., Zeeman, G. (2009) Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100, 10-18.

ISO 5663:1984 - Water quality - determination of Kjeldahl nitrogen - method after mineralization with selenium.

ISO 6878:2004 - Water quality - determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method.

Kaparaju, P., Rintala, J. (2005) Anaerobic co-digestion of potato tuber and its industrial by-products with pig manure. *Resources, Conservation and Recycling*, 43, 175-188.

Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L. (2011) The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31, 1737-1744.

Kim, J., Park, C., Kim, T., Lee, M., Kim, S. (2003) Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience Bioengineering*, 95, 271-275.

Kryvoruchko, V., Machmuller, A., Bodiroza, V., Amon, B., Amon, T. (2009) Anaerobic digestion of by-products of sugar beet and starch potato processing. *Biomass and Bioenergy*, 33, 620-627.

Mehdizadeh, S., Eskiciogl, C., Milani, A., Saha, M. (2012) Empirical modeling of the effects of emerging pretreatment methods on anaerobic digestion of pulp mill biosolids. *Biochemical Engineering Journal*, 68, 167-177.

Mirzoyan, N., Tal, Y., Gross, A. (2010) Anaerobic digestion of sludge from intensive recirculating aquaculture systems: Review. *Aquaculture*, 306, 1-6.

Molino, A., Nanna, F., Ding, Y., Bikson, B., Braccio, G. (2013) Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. *Fuel*, 103, 1003-1009.

Myint, M., Nirmalakhandan, N., Speece, R. (2007) Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis. *Water Research*, 41, 323-332.

NREL Laboratory Analytical Procedure, "Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples" (2008).

- Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R., Mattiasson, B. (2004) Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. *Renewable Energy*, 29, 1811-1823.
- Parawira, W., Read, J., Mattiasson, B., Bjornsson, L. (2008) Energy production from agricultural residues: High methane yields in pilot-scale two-stage anaerobic digestion. *Biomass and Bioenergy*, 32, 44 -50.
- Poschl, M., Ward, S., Owende, P. (2010) Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways. *Applied Energy*, 87, 3305-3321.
- Raposo, F., De la Rubia, M., Fernández-Cegri, V., Borja, R. (2011) Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 861-877.
- Raynal, J., Delgenes, P., Moletta, R. (1998) Two-phase anaerobic digestion of solid wastes by a multiple liquefaction reactors process. *Bioresource Technology*, 65, 97-103.
- Schieber, A., Saldaña, M. (2009) Potato Peels: A Source of Nutritionally and Pharmacologically Interesting Compounds-A Review. *Global Science Books - Food*, 3, 23-29.
- Vavilin, V. A., Lokshina, L. Y., Rytov, S. V., Kotsyurbenko, O. R., Nozhevnikova, A. N., Parshina, S. N. (1997) Modelling methanogenesis during anaerobic conversion of complex organic matter at low temperatures. *Water Science and Technology*, 36, 531-538.
- Ward, A., Hobbs, P., Holliman, P., Jones, D. (2008) Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, 99, 7928-7940.
- Zhu, H., Stadnyk, A., Béland, M., Seto, P. (2008) Co-production of hydrogen and methane from potato waste using a two-stage anaerobic digestion process. *Bioresource Technology*, 99, 5078-5084.